

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul CLECHET

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences Physiques

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE
DES (PYRIDYL-2') THIOL,
METHANETHIOL ET 2-ETHANETHIOL
ET DE LEURS COMPLEXES METALLIQUES**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 Avril 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. COLONGE . . .

J.-C. MERLIN . . .

P. BARCHEWITZ

} Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul CLECHET

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences Physiques

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE
DES (PYRIDYL-2') THIOL,
METHANETHIOL ET 2-ETHANETHIOL
ET DE LEURS COMPLEXES METALLIQUES**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 Avril 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. COLONGE . . .

J.-C. MERLIN . . .

P. BARCHEWITZ

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965



2323HV



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0015

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri
DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie

MM. MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaires

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle. MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle. GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de conférences

Mme. ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique

MM. DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVERAIS	Physique électricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle. CALAIS	Mathématiques C.S.U.
M. GUSAKOW	Physique
Mle. THOMAS	Chimie minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A MES PARENTS

A ANNE et OLIVIER

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR

JEAN-CLAUDE MERLIN

INTRODUCTION

Dans de nombreux domaines de la recherche scientifique, nous assistons ces dernières années à un regain d'intérêt extrêmement vif à l'égard des composés organiques soufrés. Ce renouveau se traduit naturellement par une floraison intense d'articles et d'ouvrages, consacrés aussi bien à leur aspect physico-chimique qu'à leurs vertus biologiques.

A la lumière de ces publications, on constate deux choses.

D'une part, que ce sont principalement les laboratoires de chimie pharmaceutique qui orientent actuellement leurs efforts vers la synthèse de nouvelles substances soufrées.

D'autre part que le volume de littérature d'inspiration biochimique l'emporte de très loin sur celui des autres disciplines.

Ce sont là deux conséquences directes de l'attention qu'accordent les biologistes au rôle, présumé capital, des groupements soufrés dans le métabolisme de la matière vivante.

Deux grands problèmes actuels ont, sans doute plus que d'autres attiré l'attention des chercheurs sur le développement relativement maigre de la chimie du soufre. Il s'agit du problème fondamental posé par la structure des acides nucléiques, et de celui, beaucoup plus immédiat, posé par le cancer.

A l'heure présente, on soupçonne fortement certains cations de métaux lourds de posséder une influence directe sur la croissance des tumeurs cancéreuses. (113) (38) De plus, l'examen des formules chimiques des médicaments utilisés pour lutter contre ces tumeurs, révèle que tous ont,

ou acquièrent par biosynthèse à l'intérieur même de l'organisme, des groupements fonctionnels leur conférant des propriétés chélatantes.(38)

Quelles que soient donc la complexité et la multitude des formes sous lesquelles se présente le cancer, il apparaît maintenant de façon de plus en plus probable que le phénomène de la chélation y joue, comme dans le cas de nombreuses maladies, un rôle prépondérant.

Parmi les coordinats dont les propriétés anticancéreuses ont été testées, le 6 - Mercaptopurine a donné (37 b) des résultats particulièrement encourageants. Ce succès est sans aucun doute l'une des causes principales de la vogue que connaissent actuellement tous les dérivés soufrés des hétérocycles.

Nous avons voulu apporter notre contribution à l'étude physico-chimique de tels coordinats du type N - S, c'est à dire de coordinats donnant des chélates dans lesquels l'atome de métal est soudé à la molécule hydrocarbonée par l'intermédiaire des atomes d'azote et de soufre.

Notre choix s'est porté sur trois dérivés soufrés de la pyridine, les (Pyridyl - 2') thiol, (Pyridyl - 2') méthanethiol et (Pyridyl - 2') 2-éthanethiol qui présentent les trois avantages suivants :

- . Ils comportent tous l'enchaînement N - C ... C - S supposé responsable (38) de l'activité anti-tumeur du 6 - Mercaptopurine déjà cité.

- . Ils sont tous substitués en ortho ce qui favorise, stériquement la chélation.

- . Ils doivent conduire à des cycles de chélation comportant respectivement 4, 5 et 6 chaînons, ce qui laisse présager des ordres de stabilité très différents des chélates pour les trois coordinats.

En 1961, à l'époque où nous avons entrepris ce travail, seule la structure moléculaire du (Pyridyl - 2') thiol avait déjà suscité un certain nombre de travaux physico-chimiques (cf. Chap. III). Si les (Pyridyl - 2') méthane et 2 - éthanethiol, ainsi que nous le verrons, avaient été auparavant synthétisés de très rares fois (cf. Chap. I) mais par des voies très différentes de celle que nous avons choisie, les chélates de ces trois coordinats avaient été quant à eux, complètement dédaignés.

Par contre, les propriétés bactéricides, fongicides et insecticides du (Pyridyl - 2') thiol (8 - 30 - 31 - 39 - 40 - 78) et de certains de ses mercaptides (53 - 71 - 72 - 107 - 118 - 128) avaient subi des investigations déjà très sérieuses, de même que celles des dérivés phosphorés du (Pyridyl - 2') 2 - éthanethiol (9 - 110) lui-même (insecticide). Nous devons signaler également que le (Pyridyl - 3') méthanethiol, de structure voisine de celle d'un de nos coordinats, mais aux propriétés chélatantes sans doute bien amoindries (position méta), a déjà été testé dans le but de déceler une éventuelle action vaso-dilatatrice (138 - 141).

Notre étude est divisée en 6 parties.

Dans un premier chapitre nous exposons les méthodes qui nous ont servi à préparer nos coordinats organiques, ainsi qu'à les purifier et à les conserver.

Les mesures physico-chimiques nécessitant, par essence, de travailler sur des échantillons de degré de pureté garanti, nous décrivons dans un deuxième chapitre les deux techniques d'analyse cryoscopique de ROSSINI et de SKAU que nous avons montées au Laboratoire et qui nous ont permis de contrôler l'efficacité de nos méthodes de rectification. La faible stabilité à l'air des deux agents chélatants à chaîne latérale a rendu en outre indispensable une rapide étude cinétique des stabilités des solutions aqueuses de ces produits.

Nous abordons dans le troisième chapitre l'étude, par spectroscopie Infra-Rouge, de la structure moléculaire de nos trois coordinats, tandis que les quatrième et cinquième chapitres sont consacrés à l'étude des constantes de dissociation des groupements fonctionnels par potentiométrie tout d'abord, puis par spectroscopie ultra-violette.

Un sixième et dernier chapitre rassemble enfin les résultats que nous avons obtenus sur les dérivés métalliques de nos trois agents chélatants.

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur Jean-Claude MERLIN.

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer notre profonde reconnaissance à notre Maître pour les conseils et les encouragements bienveillants qu'il nous a sans cesse prodigués ainsi que pour la confiance qu'il nous a toujours accordée et à laquelle nous sommes tout particulièrement sensible.

Que Monsieur le Professeur R.A. PARIS, Président de notre Jury, trouve ici l'assurance de notre gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé à notre arrivée dans les laboratoires de Chimie Minérale, ainsi que pour l'intérêt qu'il a toujours porté à nos travaux.

Monsieur le Professeur J. COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, dont l'enseignement nous a été précieux, a accepté de participer à la critique de ce travail. Nous l'en remercions très vivement.

Que Monsieur P. BARCHEWITZ, Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS, qui nous a fait bénéficier de sa haute compétence en spectrographie infra-rouge et qui a bien voulu se joindre aux Membres de ce Jury trouve ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Nous tenons à remercier également Monsieur D. GACNAIRE, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de GRENOBLE pour l'aide qu'il nous a apportée dans la réalisation et l'exploitation des spectres de Résonance Magnétique Nucléaire, ainsi que Mademoiselle G. THOMAS, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de LYON pour ses conseils aussi nombreux qu'amicaux.

Que nos camarades de Laboratoire, et tout particulièrement Monsieur M. PARIS dont la collaboration a été fructueuse, trouvent enfin ici l'expression de toute notre sympathie.

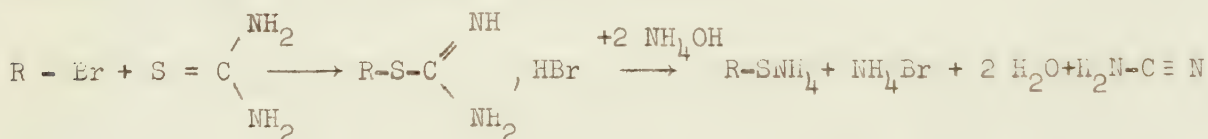
CHAPITRE I

PREPARATION DES (PYRIDYL - 2') THIOL, METHANETHIOL
ET 2 - ETHANETHIOL

I - 1 - PREPARATION DU (PYRIDYL - 2') THIOL

C'est W. MARCKWALD (81) qui le premier a synthétisé en 1900 le (Pyridyl - 2') thiol par chauffage en tube scellé à 130 - 140° C d'un mélange en solution alcoolique de sulfure acide de potassium et de dérivé α bromé de la pyridine. Cette méthode reprise ultérieurement par A.J.P. Van GASTEL et W.P. WIBAUT (140), puis par H.J. BAKER et J.A. KEVERLING BUISMAN (7) resta sans concurrente jusqu'en 1942.

A cette date M.A. PHILLIPS et H. SHAPIRO (97) proposèrent de remplacer le sulfure acide de potassium par la thiourée



Après décomposition du sel d'isothiouronium intermédiaire par l'ammoniaque les Auteurs obtenaient le dérivé soufré avec un rendement voisin de celui de la méthode précédente (47% au lieu de 50%(140)). Ce procédé, qui présentait l'avantage d'éviter l'emploi de tubes scellés, fut également utilisé par M.P.V. BOARLAND et Coll. (21) puis par J. RENAULT (104 - 105).

C'est dans le même but que J.R. THIRTLE (134) proposa en 1946 d'utiliser, dans la méthode de MARCKWALD, un solvant à plus haut point d'ébullition : le propylène glycol. Le temps de chauffage était augmenté mais par contre, le rendement était nettement amélioré (83 - 87%).

Récemment (104 - 105) une méthode plus élégante, plus rapide, et d'un excellent rendement (70 - 75 %) a été mise au point par J. RENAULT, déjà cité. Elle consiste simplement à remplacer l'oxygène du dérivé oxygéné correspondant au thiol, par du soufre en faisant agir le pentasulfure de phosphore.

Cette méthode, qui avait été du reste auparavant utilisée par C. RATH (102) en 1931 pour préparer le dérivé 5 - Iodé du (Pyridyl-2') thiol, par H. KING et Coll. (64) pour le (Pyridyl - 4') thiol, et qui depuis a été brevetée pour de nombreux dérivés substitués de la pyridine (66), connaît un grand succès et a été adaptée, entre autres, à la préparation des dérivés soufrés de la purine (20 - 68).

Etant donné les prix très voisins des dérivés hydroxylés et halogénés de la pyridine, la simplicité de cette dernière méthode nous a conduit à l'adopter de préférence aux précédentes.

MODE OPERATOIRE

Dans un ballon de 500 millilitres, surmonté d'un réfrigérant à eau protégé par un piège à P_2O_5 , on chauffe au bain d'huile à $160^{\circ}C$ et pendant quatre heures, le mélange finement pulvérisé de 100 g de 2-hydroxy Pyridine (Produit FLUKA A.G. Purum) et de 100 g. (2 fois la quantité théorique) de P_2S_5 préalablement séchés sous vide et sous P_2O_5 pendant 24 heures. La masse solide jaune-rouge obtenue est décomposée après refroidissement par 150 millilitres d'eau. La décomposition, accompagnée d'une vive effervescence, est accélérée par un chauffage modéré au bain-marie ($50 - 60^{\circ}C$). La solution obtenue est neutralisée à pH 6 par de la soude à 50%. On obtient un précipité marron abondant qui est filtré sur buchner. La solution est extraite par 3 x 150 millilitres de chloroforme et le solvant éliminé par distillation sous vide.

Le (Pyridyl - 2') thiol est ensuite recristallisé du benzène.

Au cours de ces recristallisations, nous avons parfois été gêné par la présence d'une huile noire constituée vraisemblablement par de la 2 - hydroxy Pyridine non transformée dans laquelle le thiol est très soluble. On risque donc de diminuer énormément le rendement pendant les

recristallisations si l'on n'extrait pas à fond l'huile par des ébullitions prolongées et répétées avec du benzène.

Les constantes physiques du (Pyridyl - 2') thiol sont groupées dans le tableau I.

Pour isoler le picrate de (Pyridyl - 2') thiol, étant donné sa très grande solubilité dans l'alcool, il convient d'utiliser la plus petite quantité possible de ce solvant au cours de la préparation et des recristallisations. C'est sans aucun doute en raison de cette difficulté que J. RENAULT (105) n'a pas réussi à l'identifier.

I - 2 - PREPARATION DES PYRIDYL - 2' METHANE ET 2 - ETHANETHIOL

E. MARUSZEWSKA - WIECZORKOWSKA et J. MICHALSKI (83) ont préparé en 1957 le (Pyridyl - 2') Méthanethiol par la méthode classique déjà décrite pour le (Pyridyl - 2') Thiol, et qui est fondée sur l'action de la thiourée sur le dérivé halogéné correspondant au thiol. Le rendement indiqué par les Auteurs est de 52%.

Cette préparation est rendue assez délicate par l'instabilité du dérivé chloré. Celui-ci, obtenu par action du chlorure de thionyle sur le (Pyridyl - 2') Méthanol doit être conservé, soit sous forme de chlorhydrate soit sous forme de solution benzénique. Dans les deux cas il n'est stable que quelques jours.

Quelques années plus tard, le procédé a été breveté par L. NUTTING (91) après qu'il en ait, semble-t-il, modifié quelque peu la technique opératoire.

Signalons enfin, à titre de curiosité, un autre brevet pris par B. LOEV (75) en 1962, dans lequel cet auteur décrit une méthode très originale d'obtention de ce thiol par hydrolyse du sulfure de (Pyridyl - 2') Méthane et de butane tertiaire. Ce sulfure, malheureusement se prépare égale-

TABLEAU I

SUBSTANCES	ETAT PHYSIQUE	C		H		N		S		F °C	Eb °C	d ₄ ²⁵	n _D ²⁵	Rat %
		%C	%Tr	%C	%Tr	%C	%Tr	%C	%Tr					
C ₅ H ₅ NS	Paillettes jaune vif	54,05	54,14	4,51	4,50	12,61	12,74	28,83	28,4	127,5 -128,5 (1)	-	-	-	70
PICRATE (Alcool) C ₁₁ H ₉ N ₄ O ₇ S	Solide orange	38,82	39,04	2,35	2,51	16,47	16,38	-	-	94-96	-	-	-	-
C ₆ H ₇ NS	Liquide incoloré	57,56	57,50	5,64	5,67	11,19	11,41	25,61	25,0	-	38 (0,1) 49-50(0,4) 73 (2,5) (4)	1,1235 (6)	1,5765 (7)	35-40
PICRATE (Alcool) C ₁₂ H ₁₀ O ₇ N ₄ S	Solide jaune vif	40,68	40,67	2,82	2,97	15,82	15,65	-	-	140-145 (décomp) (2)	-	-	-	-
C ₇ H ₉ NS	Liquide incoloré	60,38	60,72	6,51	6,48	10,06	10,26	23,05	22,5	-	39-40(0,1) 58 (0,6) 75 (2) (5)	1,0840	1,5584 (8)	30
PICRATE (Alcool) C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₇ S	Solide jaune vif	42,39	42,36	3,26	3,28	15,22	15,11	-	-	102 (3)	-	-	-	-

(1) ref. (105) F = 127 °C

(5) ref. (137) Eb₂₀ = 108-9

(2) ref. (83) F = 163-4 (décomp.)

ref (142) Eb₇ = 94

(3) ref. (14) F = 98-99

ref (14) Eb₄₆ = 137-8 Eb_{0,15} = 57-58(4) ref. (83) Eb₂₀ = 102 Eb_{0,6} = 57-58(6) ref (83) d₄²⁵ = 1,1310ref. (91) Eb₁₀ = 87-89(7) ref (83) n_D²⁵ = 1,5758 n_D³⁰ = 1,5738(8) ref (14) n_D²⁰ = 1,5581

ment à partir du dérivé halogéné précédent et du sel de calcium du butane-thiol tertiaire.

Telles sont les seules références bibliographiques relatives à ce coordinat que nous ayons trouvées à ce jour dans la littérature ; nous n'avons eu connaissance de deux d'entre elles (91 - 75) que bien après le début de notre travail.

Le (Pyridyl - 2') 2 éthanethiol lui aussi n'a fait l'objet que de très rares communications. Les quelques auteurs (137 - 14 - 99 - 142) qui l'ont préparé font agir, soit H_2S (137 - 99), soit l'acide thioacétique (142) soit encore la thiourée (14) sur la vinyl - 2 pyridine. Celle-ci (142) étant obtenue par deshydratation du (Pyridyl - 2') éthanol par un hydroxyde alcalin.

Les dérivés phosphorés du (Pyridyl - 2') 2 - éthanethiol (9 -110) qui ont été étudiés en tant qu'insecticide, ont été obtenus eux aussi directement par action d'acides thiophosphorés sur la vinyl - 2 Pyridine.

Afin d'éviter, d'une part le stade intermédiaire d'un composé chloré instable dans le cas du dérivé méthylé, et d'autre part la deshydratation du (Pyridyl - 2') éthanol dans le cas du dérivé éthylé, nous avons préféré préparer les deux thiols à partir des alcools correspondants par une méthode dérivée de celle utilisée pour le (Pyridyl - 2') Thiol.

Il n'est plus question, dans ces cas-là, de faire agir directement le pentasulfure de phosphore sur l'alcool. La trop grande réactivité des deux corps en présence et l'exothermicité très élevée de la réaction nous ont conduit après des échecs répétés à opérer au sein d'un solvant afin de modérer la réaction et de pouvoir la contrôler.

Le processus opératoire est sensiblement le même dans les deux cas.

MODE OPERATOIRE

Les (Pyridyl - 2') méthanol et 2 - éthanol sont des produits LIGHT'S ou FLUKA A.G.

100 g. de ces dérivés oxygénés sont dilués dans 100 millilitres de toluène préalablement séché sur $CaCl_2$. A la solution chauffée sous agitation et sous courant d'azote sec, on ajoute à 50 - 55 °C la moitié du pentasulfure de phosphore nécessaire (2 fois la quantité théorique) séché pendant 24

heures sous vide et sur P_2O_5 . La réaction démarre aussitôt. Le chauffage est arrêté et la température monte spontanément à 100 - 110 °C tandis que le pentasulfure de phosphore flocule en occupant tout le volume du liquide. Quand la température est redescendue à 70 - 80 °C on ajoute le reste du pentasulfure. On chauffe à nouveau, sans dépasser 110 °C pour le dérivé méthylé et 70 - 80 °C pour le dérivé éthylé. Trois heures de chauffage sont nécessaires pour le premier, une heure seulement pour le deuxième. On obtient une masse solide surmontée par une solution toluénique.

Cette solution, filtrée sur verre fritté, lavée par 10 millilitres de solution aqueuse saturée de Na_2CO_3 , est conservée à 0 °C en atmosphère d'azote. La masse des dérivés phosphorés est reprise par 100 millilitres d'eau à 50° C. La solution aqueuse est filtrée, neutralisée à pH 6 par de la soude à 50%. La solution devient rouge vif pour le dérivé méthylé et vert franc pour le dérivé éthylé. On extrait par 3 x 100 millilitres de chloroforme.

Les solutions toluéniques et chloroformiques réunies sont alors filtrées, puis distillées sous vide (le capillaire est alimenté par N_2). On élimine les solvants sous le vide de la trompe à eau, les produits eux mêmes sont distillés sous une pression variant de 0,1 à 1 millimètre de mercure.

Les deux thiols obtenus sont des liquides incolores, sirupeux à odeur repoussante et qui jaunissent assez rapidement à l'air. Leurs constantes physiques sont groupées dans le tableau I.

On note un assez grand écart entre nos valeurs et celles de la littérature, pour deux de ces constantes : la densité du (Pyridyl - 2') méthanethiol et la température de fusion de son picrate. Celui-ci fond en se décomposant et ce point ne peut être déterminé avec précision.

Les dosages du soufre sont effectués par oxydation au moyen du peroxyde de sodium à la bombe de PAAR. Le dosage de l'homologue inférieur ne présente aucune difficulté particulière. Mais pour les deux autres dérivés à chaîne latérale le mélange peroxyde de sodium - perchlorate - thiol s'enflamme spontanément dès que les produits sont mis en

contact. Pour tourner cette difficulté, le thiol est pesé dans une petite coupelle de verre très mince disposée ensuite dans la bombe sur le mélange peroxyde - perchlorate. Après addition de quelques gouttes de diéthylène glycol, la bombe refermée est alors agitée. La réaction démarre par simple contact des réactifs.

I - 3 PURIFICATION ET CONSERVATION DES THIOLS

Le (Pyridyl - 2') thiol est purifié par recristallisation dans le benzène . Au bout de quatre opérations, effectuées avec soin, nous admettons que le produit est parfaitement pur.

Les (Pyridyl - 2') méthane et 2 - éthanethiol étant des liquides instables, à bas point de cristallisation, ils sont purifiés par distillation en atmosphère d'azote sous une pression voisine de 0,1 millimètre de mercure.

La conservation du (Pyridyl - 2') thiol, solide jaune bien cristallisé, ne pose aucun problème ; de nombreux mois après leur préparation, les cristaux ne présentent encore aucune altération.

Il en est tout autrement des (Pyridyl - 2') méthane et 2 - éthanethiol. Ces deux liquides, incolores au moment de leur préparation sont éminemment oxydables et jaunissent très rapidement à l'air et à la lumière.

Nous les conservons dans de petites ampoules de 10 à 20 millilitres à long col, scellées sous vide après cristallisation du produit dans de la carboglace. Ces ampoules sont elles-mêmes placées dans un réfrigérateur. Dans ces conditions nous le verrons la conservation des thiols est excellente.

Si les recristallisations répétées et soignées d'un corps solide stable, peuvent constituer des gages sérieux de son état de pureté, il est par contre très délicat, dans le cas de liquides instables à l'air et à la chaleur, de se borner à multiplier les rectifications sous vide pour préparer des échantillons de grande pureté sans contrôler celle-ci.

Dans nos conditions de travail, le vide durant les rectifications n'étant pas toujours très stable, les températures de passage du liquide subissaient des fluctuations et il était impossible d'envisager une séparation de fractions eventuelles en se fiant à la constance du palier de température. Nous nous contentions de ne conserver que le coeur de chaque distillation.

Il nous est donc apparu indispensable de disposer d'un critère sérieux permettant de suivre l'évolution de la pureté tout au long des rectifications, afin d'être certain ensuite de travailler sur des produits suffisamment purs..

Nous avons pour cela fait appel aux techniques cryoscopiques.

CHAPITRE II

TECHNIQUES CRYOSCOPIQUES DE ROSSINI ET DE SKAU

Les progrès accomplis dans le domaine du repérage des températures ont favorisé ces dernières années, l'apparition de méthodes précises de détermination de la pureté.

Pendant longtemps les courbes de refroidissement et de réchauffement ont été simplement considérées comme des moyens d'estimation qualitatifs de la pureté. La précision et la sensibilité des méthodes thermiques n'étaient pas suffisantes pour conduire à des résultats quantitatifs acceptables.

A l'heure présente, la qualité des instruments dont peut disposer un laboratoire, thermomètres à résistance de platine, thermistances, thermocouples, et la précision avec laquelle peuvent être mesurées et même enregistrées leurs indications, expliquent la faveur dont jouissent ces techniques.

L'avantage primordial que présentent ces méthodes d'analyse sur tous les autres critères de pureté (densité - indice de réfraction ...) réside dans leur sensibilité et surtout dans leur précision ; celles-ci sont en effet d'autant plus affinées que la pureté de l'échantillon étudié est elle-même plus grande.

Ceci compense largement à nos yeux les exigences qu'elles imposent aux produits étudiés qui doivent être cristallisables, stables au dessus de leur température de fusion et exempts d'impuretés susceptibles de donner avec eux des solutions solides.

Ces conditions, jointes au fait que ces méthodes ne fournissent que la quantité globale des impuretés, sans qu'il soit possible de les identifier, limitent bien entendu leur utilisation. Cependant, leur précision et leur facilité de mise en oeuvre les rendent tout particulièrement précieuses quand il s'agit de déterminer l'efficacité des méthodes de rectification, puisque celles-ci s'adressent à des échantillons déjà partiellement purifiés.

Toutes les techniques qui ont pour objet la détermination du degré de pureté d'un corps au moyen de l'analyse de ses courbes de fusion ou de cristallisation, et en particulier les techniques de ROSSINI (79-133-41-42) et de SKAU (116-117) - MATHIEU (87) reposent sur les mêmes données thermodynamiques.

Avant de décrire ces deux techniques, que nous avons employées au cours de notre travail, il nous a semblé utile de rappeler leurs fondements théoriques.

II - 1 PARTIE THEORIQUE

Etant donné un échantillon à analyser, nous admettons que celui-ci ne contient aucune impureté miscible à la phase solide.

Durant sa cristallisation, sous réserve que l'équilibre soit maintenu entre la phase solide (composé étudié à l'état pur) et la phase liquide qui contient à la fois l'échantillon et ses impuretés, la relation thermodynamique qui relie la composition de la phase liquide à la température T d'équilibre s'écrit (Annexe 1)

$$\begin{aligned}
 - \ln N_1 &= - \ln (1 - N_2) = N_2 \left(1 + \frac{N_2}{2} + \dots \right) \\
 &= \frac{\Delta H_{fo}}{RT_{fo}^2} (T_{fo} - T) \left[1 + \left(\frac{1}{T_{fo}} - \frac{\Delta C_{po}}{2\Delta H_{fo}} \right) (T_{fo} - T) + \dots \right]^{(1)}
 \end{aligned}$$

Relation dans laquelle :

- N_1 = fraction molaire du corps étudié dans la phase liquide,
- N_2 = fraction molaire des impuretés
- R = constante des gaz parfaits
- T_{fo} = Température de fusion du corps étudié à l'état pur,
- ΔH_{fo} = Chaleur de fusion moléculaire du corps étudié à l'état pur à la température T_{fo} .
- ΔC_{po} = capacité calorifique moléculaire du corps étudié à l'état liquide, moins la capacité calorifique moléculaire à l'état solide à la température T_{fo} .
- T = Température d'équilibre du système.

En posant $A = \frac{\Delta H_{fo}}{RT_{fo}^2}$, $B = \frac{1}{T_{fo}} - \frac{\Delta C_{po}}{2\Delta H_{fo}}$ et en

négligeant les termes d'ordre supérieur à 2, ce que justifient d'ailleurs les applications numériques, la relation (1) peut se mettre sous la forme :

$$T_{fo} - T = \frac{N_2}{A} \left(1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{B}{A} \right) N_2 \right) \quad (2)$$

En appelant r la fraction molaire cristallisée du corps à l'état pur lorsque la température du système est T , et N_2^o la fraction molaire initiale des impuretés, celles-ci n'étant pas miscibles au corps pur à l'état solide, nous voyons que :

$$N_2 = \frac{N_2^o}{1-r} \quad (3)$$

et que :

$$T_{fo} - T = \frac{N_2^o}{A(1-r)} \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{B}{A} \right) \frac{N_2^o}{(1-r)} \right] \quad (4)$$

Pour $r = 0$, T_f étant la température de cristallisation commençante :

$$T_{fo} - T_f = \frac{N_2^o}{A} \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{B}{A} \right) N_2^o \right] \quad (5)$$

En écrivant ces relations nous avons supposé (annexe 1):

a) que la phase liquide est une solution idéale, ou du moins une solution suffisamment diluée pour que l'activité du constituant principal dans la phase liquide soit proportionnelle à sa fraction molaire. Donc que l'échantillon initial soit suffisamment pur. Ces méthodes ne sont valables que si la pureté des produits étudiés est supérieure à 90% au moins.

b) que la chaleur de dilution du corps à l'état pur est négligeable lorsque sa fraction molaire passe de la valeur N_1 à 1.

c) que la chaleur de fusion du corps à l'état pur à la température T peut être représentée par une série de la forme :

$$\Delta H_f = \Delta H_{fo} + \Delta C_{po} (T - T_{fo}) \left[1 + \dots \right] \quad (6)$$

Dans les équations (4) et (5), qui sont à la base des deux méthodes que nous venons de citer, les trois constantes A, B, et T_{fo} sont caractéristiques du constituant principal.

Les relations qui lient la température d'équilibre à la fraction molaire des impuretés sont donc les mêmes quelle que soit la nature de ces impuretés, à condition toutefois que celles-ci restent dans la phase liquide et forment une solution idéale.

II. 1. 1. - TECHNIQUE DE ROSSINI

II. 1. 1. 1. - PRINCIPE

La méthode décrite par ROSSINI et ses collaborateurs (79-133-41-42) est une méthode très complète. Elle permet, à partir d'un échantillon quelconque de déterminer avec une très grande précision, non seulement sa température de cristallisation commençante, mais aussi par extropolation, la température de fusion du produit à l'état pur ; la connaissance des constantes cryoscopiques A et B permettant alors de déterminer la pureté de l'échantillon étudié par application de la formule (5).

Son principe est relativement simple : nous partons de l'équation (4). En posant :

$$a = \frac{N_2^0}{A} \quad \text{et} \quad b = \left(\frac{1}{2} - \frac{B}{A} \right) \frac{(N_2^0)^2}{A} \quad (7)$$

celle-ci devient par un simple réarrangement :

$$T = T_{fo} - \frac{a}{1 - \frac{b}{a} - r} \quad (8)$$

expression qui relie la température d'équilibre à la fraction du produit cristallisé.

Si les conditions expérimentales sont telles que la vitesse de transfert calorifique entre l'échantillon et l'enceinte demeure constante pendant toute la durée du changement d'état, la vitesse de cristallisation, ou la vitesse de fusion, sont alors constantes et nous pouvons écrire :

$$r = k (z - z_f) \quad (9)$$

Expression dans laquelle z représente l'instant où la température est égale à T et z_f l'instant où commence la cristallisation. k est une constante, positive dans le cas d'une cristallisation, négative dans le cas d'une fusion. L'équation (8) prend alors sa forme définitive :

$$T = T_{fo} - \frac{a'}{1 - k' (z - z_f)} \quad (10)$$

$$\text{avec } a' = \frac{a}{1 - \frac{b}{a}} \quad \text{et} \quad k' = \frac{k}{1 - \frac{b}{a}} \quad (11)$$

L'équation qui relie la température au temps, lorsque l'agitation efficace du mélange liquide-solide permet de réaliser un bon équilibre thermique, est donc l'équation d'une hyperbole équilatère à asymptotes horizontale et verticale.

La méthode de ROSSINI consiste précisément à utiliser les propriétés géométriques de ces courbes de façon à atteindre directement T_f et T_{fo} . En portant les températures en ordonnée et les temps en abscisse, l'asymptote horizontale a en effet pour ordonnée $T = T_{fo}$.

L'appareil mis au point au Bureau National des Standards est conçu de façon telle que les conditions imposées soient respectées, à savoir :

- un bon équilibre thermique entre les deux phases grâce à une agitation suffisamment efficace.

- une vitesse de transfert calorifique constante. On l'obtient en utilisant une enceinte maintenue à température fixe T_j qui présente une différence de température, θ , de 30 à 40 degrés par rapport à la température de fusion du produit étudié. De cette façon la variation de θ , dont la constance conditionne celle du facteur de transfert, si elle n'est pas négligeable, au cours du changement d'état, devient au moins facile à corriger.

II. 1. 1. 2. - APPAREILLAGE

L'appareil que nous avons réalisé (figures 1 et 2) est à quelques détails près identique à celui de ROSSINI. Nous en avons cependant éliminé

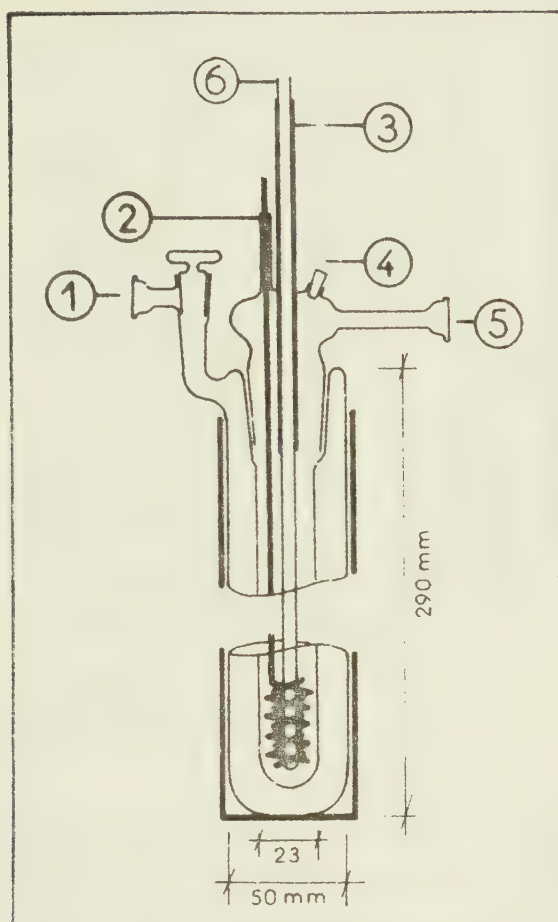


Figure 1

Cryostat de l'appareil de ROSSINI

- ① branchement de la pompe à vide
② tube guide de l'agitateur ③ tube guide du thermomètre ④ ouverture servant à l'ensemencement ⑤ arrivée d'azote ⑥ thermomètre.

toute pièce métallique pouvant entrer en contact avec le produit à étudier.

Il se compose essentiellement d'un récipient en "pyrex" à double enceinte, argenté intérieurement, de diamètre intérieur de 23 millimètres et de 290 millimètres de hauteur totale. Une tubulure latérale, munie d'un robinet à vide permet de le relier à une pompe à palette pour établir un vide variable entre les deux parois (10^{-2} à 10^{-3} mm de mercure en général) et obtenir ainsi une vitesse de refroidissement convenable, compatible et avec la chaleur de fusion du produit et avec la capacité calorifique de l'ensemble. Une jauge de PIRANI permet de contrôler ce vide. Une arrivée d'air sec et dépourvu de CO_2 est d'autre part prévue pour protéger le dépôt d'argent.

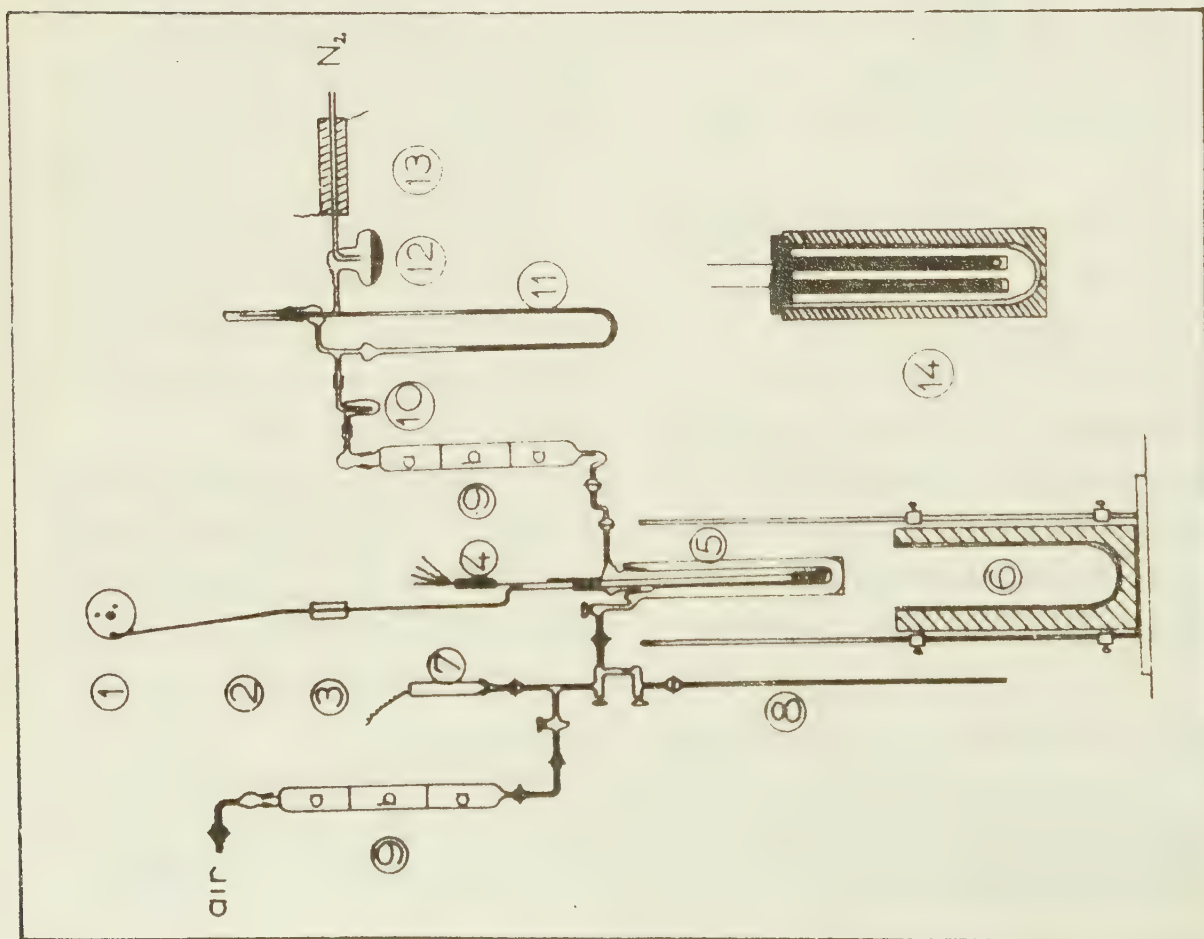
Une boîte cylindrique de laiton (1 mm d'épaisseur) protège le cryostat. L'ensemble plonge dans une enceinte maintenue à température constante et qui selon les

produits à étudier est de l'un des types suivants :

Si le point fixe est inférieur ou égal à 0°C (glace fondante, CHCl_3 - CCl_4/CO_2 , N_2 liquide) on utilise un vase de Dewar de 3 litres monté sur des glissières verticales fixées à un socle mobile. Ceci permet de le déplacer,

- Figure 2 Appareil de ROSSINI

- ① moteur SAPMI 110/220 V - 12 Watts - 80 T/minute.
- ② tige d'acier de 4 mm de diamètre. Les deux bras formant bielle sont articulés par une charnière. La liaison avec l'agitateur est réalisée à l'aide de feuille anglaise de 3 mm de diamètre.
- ③ guide de laiton.
- ④ thermomètre à résistance de platine.
- ⑤ cryostat.
- ⑥ vase de Dewar de 3 litres monté sur 2 glissières solidaires d'un socle.
- ⑦ Jauge de PIRANI
- ⑧ branchement de la pompe à vide.
- ⑨ pièges : a - CaSO_4 anhydre
b - chaux sodée
- ⑩ sécurité du débitmètre.
- ⑪ débitmètre (H_2SO_4)
- ⑫ piège à P_2O_5
- ⑬ four électrique. Chevelure de cuivre à 700°C .
- ⑭ appareil à ensemencement.



de le monter et de le descendre avec facilité.

Si le point fixe est supérieur à 0°C on utilise une circulation d'eau maintenue à température constante. On dispose d'une double enceinte en laiton, munie de deux tubulures latérales reliées à la pompe d'un thermostat. Un espace de 5 mm a été ménagé entre le cylindre de protection du cryostat et la double enceinte de laiton pour pouvoir y loger une résistance électrique chauffante qui permet le cas échéant de fondre le produit étudié s'il est solide à la température ordinaire.

Un bouchon de verre mince, rodé, ferme le cryostat. Il supporte une tubulure latérale d'arrivée d'azote sec et dépourvu de CO₂ (P₂O₅ - chaux sodée) qui balaie l'appareil avec un débit de 15 à 20 millilitres par minute. Le balayage évite les condensations aux basses températures ainsi que l'oxydation des produits instables. Deux autres tubulures verticales servent de guide pour le thermomètre et l'agitateur. Une quatrième ouverture fermée par un bouchon, sert à l'ensemencement pour casser la surfusion.

L'agitateur est animé, à une fréquence de 80 coups par minute, par un système de bielle et un moteur synchrone SAPMI. On maintient un espace de 2 à 3 millimètres entre la paroi du cryostat et l'agitateur pour qu'il fonctionne le plus longtemps possible pendant la cristallisation. (1/4 à 1/2 de sa durée totale).

On doit opérer sur 40 à 50 millilitres de produit ce qui correspond à une hauteur d'au moins 10 cm dans l'appareil. La longueur utile des agitateurs est de 5 à 8 cm et l'amplitude du mouvement de 5 cm.

Pour rompre la surfusion, on conserve à une température inférieure à celle de leur point de fusion des cristaux du composé étudié. Deux tubes de verre (8 mm de diamètre) contenant quelques millilitres de produit, plongent dans un mélange réfrigérant approprié. On laisse refroidir en agitant à l'aide d'une canne de verre de 2 à 3 mm de diamètre, terminée par un petit serpentin de verre jusqu'à ce que l'on obtienne une bouillie cristalline. Lorsque des cristaux sont accrochés au serpentin, on le soulève au dessus du produit cristallisé et on le maintient ainsi jusqu'à leur utilisation.

Tout l'appareillage électrique est absolument identique à celui utilisé par ROSSINI. Nous disposons d'un ensemble LEEDS et NORTHROP, comprenant un thermomètre à résistance de platine étalonné, un pont de MUELLER thermostaté et un galvanomètre, qui permet le repérage des températures au 1/1000 de degré centigrade.

Le thermomètre (type 8163 B) est un thermomètre à 4 fils d'une résistance de 25,5 ohms à 0°C. La résistance varie de 0,1 ohm par degré. Ce thermomètre a été étalonné par LEEDS et NORTHROP sur quatre points fixes par comparaison avec un thermomètre étalonné par le N.B.S. Une fiche d'étalonnage donne les constantes de la formule de CALLENDAR.

La résistance de ce thermomètre est mesurée à l'aide d'un pont de MUELLER (88) type G-2. Celui-ci permet des mesures de résistance de 0 à 111,111 ohms au 1/10 000 d'ohm près. Cette précision est due au fait que les décades du pont sont constituées par des résistances shuntées, ce qui élimine les résistances de contact. Le pont est lui aussi fourni avec une feuille d'étalonnage des décades, la résistance étalon permettant de vérifier son bon fonctionnement.

Ce pont est conçu pour un thermomètre à 4 fils ; il est en effet muni d'un interrupteur qui permet d'inverser ses deux branches. Les deux positions N et R fournissent des valeurs dont il suffit de faire la moyenne pour éliminer la résistance du conducteur et obtenir la valeur de la seule résistance de platine.

De plus le thermomètre peut être alimenté par des courants d'intensité variable, ce qui permet d'éliminer l'erreur de mesure provenant de l'échauffement du thermomètre par effet joule. On alimente avec un courant d'intensité I , puis un courant d'intensité $1/\sqrt{2}$. La différence entre les deux courants représente l'effet calorifique dû au courant I . La résistance pour un courant nul s'obtient donc en soustrayant la différence précédente de la lecture correspondant à I .

La détermination d'une résistance nécessite donc deux mesures dont on fait la moyenne et à laquelle on apporte trois corrections : celle de la feuille d'étalonnage, celle du zéro de l'appareil et celle due à l'effet thermique.

Le circuit électrique est complété par un galvanomètre LEEDS et NORTHROP type H S ayant une sensibilité de 0,1 μV à 1 mètre, un amortissement critique de 5 secondes et une résistance intérieure de 22,3 ohms. L'ensemble

permet d'obtenir une déviation observée à 1 mètre de l'ordre de 1 millimètre par 10^{-4} ohms (10^{-3} degrés). La reproductibilité des mesures est, il faut le souligner, parfaite au 1/10 000 d'ohm, ceci à condition d'effectuer des vérifications fréquentes de la valeur R_0 du thermomètre à la température de la glace fondante. C'est du reste la seule opération systématique à effectuer sur cet ensemble dont le réglage est très simple, et qui s'est avéré d'une très grande robustesse.

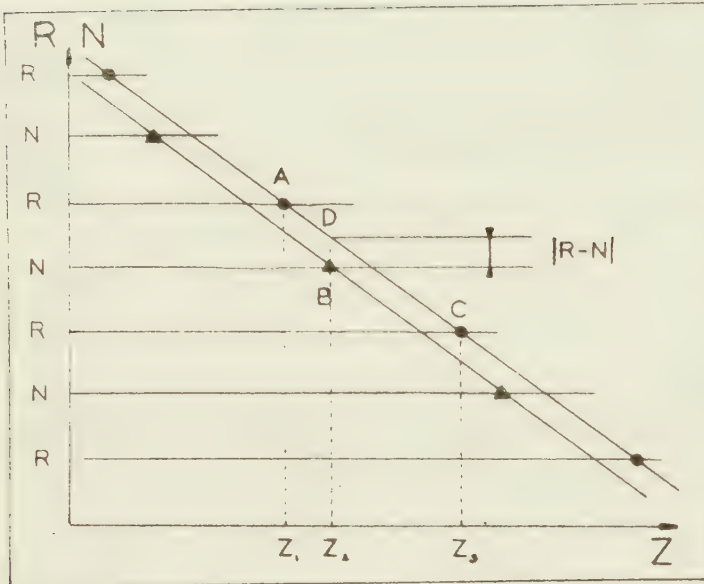
II. 1. 1. 3. - MODE OPERATOIRE

Les courbes de cristallisation sont sans aucun doute plus faciles à obtenir, avec cet appareil, que les courbes de fusion. Dans les deux cas les manipulations sont effectuées suivant les méthodes décrites par ROSSINI.

L'appareil, balayé par un courant d'azote, est rempli de 50 millilitres de produit fondu si cela est nécessaire à l'aide de la résistance chauffante. Les cristaux d'ensemencement sont préparés avec soin. Le thermomètre est mis en place après que l'on ait équilibré et vérifié le pont. Le cryostat est alors plongé dans le bain réfrigérant. On suit le refroidissement du liquide, et lorsque la température est à 15 ou 20° au dessus de la température de cristallisation attendue on commence à faire le vide dans la double enceinte, jusqu'à ce que la vitesse de refroidissement soit convenable (en général 1 degré en 2 ou 3 minutes). On ferme alors le robinet à vide du cryostat. Le temps zéro est choisi lorsque la température atteint une valeur fixée à l'avance (environ 10°C au dessus de T_f).

L'expérience nous a montré que fort souvent le palier de cristallisation était trop court ou insuffisamment stable pour permettre des mesures comparatives instantanées sur les deux positions R et N. Afin de pouvoir estimer la valeur de $|R - N|$, et donc d'atteindre la valeur exacte de la résistance du thermomètre de platine, il nous a fallu adopter le processus suivant.

On fixe pendant le refroidissement du liquide, des valeurs prédéterminées de la résistance, (tous les 0,05 Ω) et on note les instants où le thermomètre atteint ces valeurs, alternativement sur les positions N et R. Le temps est mesuré à l'aide d'un chronomètre. La tracé graphique de



$R = f(z)$ (figure 3 a) donne deux droites dont l'écart vertical fournit le $|R - N|$ cherché. En fait la détermination graphique est illusoire car $|R - N|$ est de l'ordre de quelques millièmes d'ohm et il est préférable d'utiliser une méthode analytique.

Etant donné trois mesures successives représentées par les points A, B et C

Figure 3 a

$$\begin{array}{ccc} A & \left| \begin{array}{c} Z_1 \\ R_1 \end{array} \right. & B & \left| \begin{array}{c} Z_2 \\ R_2 = R_1 - 0,0500 \end{array} \right. & C & \left| \begin{array}{c} Z_3 \\ R_3 = R_1 - 0,1000 \end{array} \right. \end{array}$$

Ecrivons l'équation de la droite AB

$$R = \frac{0,1000 Z}{Z_1 - Z_3} + R_1 - \frac{0,1000 Z_1}{Z_1 - Z_3} \quad (11a)$$

le point D, d'abscisse Z_2 à donc pour ordonnée

$$R'_2 = \frac{0,1000 (Z_2 - Z_1)}{Z_1 - Z_3} + R_1 \quad (11b)$$

l'écart $|\Delta R|$, donné par la différence des ordonnées des points B et D est donc égal à

$$|\Delta R| = |R - N| = \left| \frac{0,1000 (Z_1 - Z_2)}{(Z_1 - Z_3)} - 0,0500 \right| \quad (11c)$$

La précision est évidemment largement améliorée si $|\Delta R|$ est mesuré sur de nombreux groupes de trois points et si l'on fait la moyenne arithmétique des résultats obtenus.

Quand la température atteint la valeur désirée on ensemence. Une fois la surfusion brisée la température remonte brutalement et les lectures sont alors faites toutes les minutes à la sensibilité maximum du pont sur l'une quelconque des deux positions N ou R. (Il faut au moins 20 secondes pour que les lectures se stabilisent à cause de l'effet thermique du thermomètre).

Dans le cas d'une cristallisation, l'agitation est poursuivie tant que l'agitateur (rendu solidaire de la bielle par une bague de caoutchouc) ne se décroche pas. Si l'on veut une courbe de cristallisation complète les lectures sont alors poursuivies toutes les minutes, puis lorsque le refroidissement s'accélère, on reprend comme au début les lectures du temps correspondant à des valeurs prédéterminées de R.

Si on désire obtenir la courbe de fusion du produit avant que l'agitateur ne se bloque, on inverse brutalement le processus en remplaçant la source froide par une source chaude convenable. C'est le seul moyen qui permette d'obtenir une fusion sous agitation. Au cours de nos manipulations nous avons toujours été gênés par une augmentation de la pression dans la double enceinte après le changement de bain, ce qui modifie la vitesse des échanges thermiques tant qu'un vide convenable n'est pas rétabli, et raccourcit d'autant la portion de courbe exploitable.

II. 1. 1. 4. - EXPLOITATION DES COURBES

L'exploitation des courbes de ROSSINI est extrêmement rigoureuse. Nous ne décrirons pas dans le détail toutes les opérations à effectuer car elles sont exposées dans les différentes publications de cet auteur. Nous nous limiterons à en énumérer les différents stades.

Les expériences de cristallisation et de fusion, conduites avec la même vitesse de transfert calorifique, sur des échantillons analogues, fournissent, au phénomène de surfusion près, des courbes symétriques. Dans les deux cas, les résultats expérimentaux sont traités suivant la même méthode.

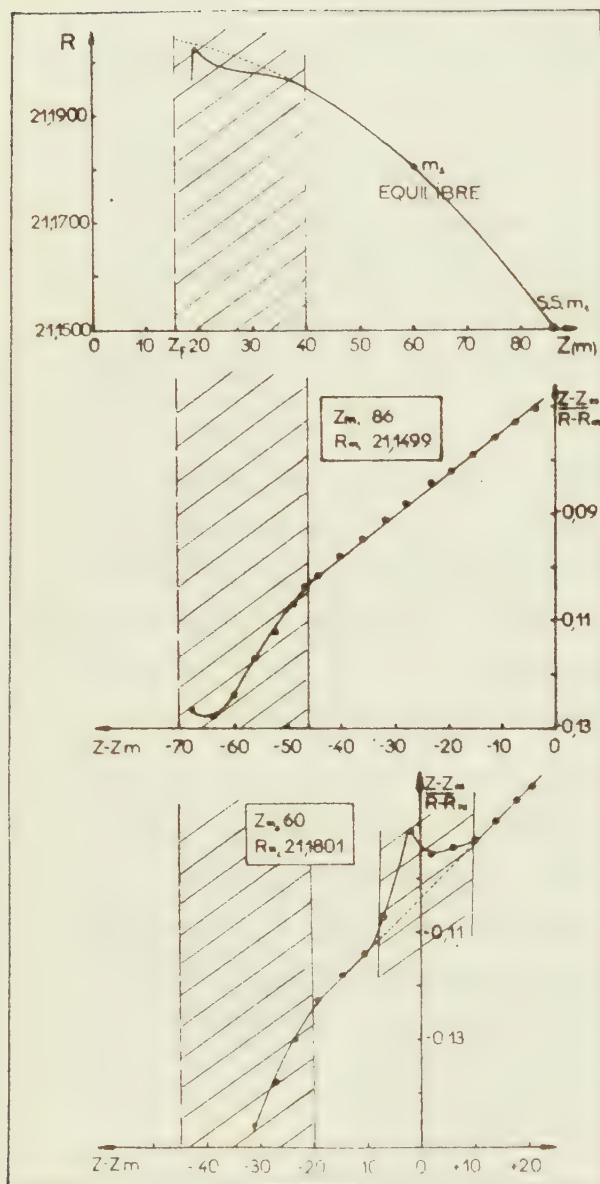


Figure 3 b - courbe de cristallisation de 44,44 g. de Pyridine à 99,07%
Vitesse de refroidissement
0,370 °C/minute.

Figure 3 c - courbe transformée de la précédente - Point central m_1 . la zone hachurée représente la région où l'équilibre thermique n'est pas atteint.

Figure 3 d - courbe transformée - Point central m_2 . De part et d'autre de l'axe des ordonnées, la zone hachurée représente la région où la méthode est imprécise.

La surfusion entraînant cependant au cours des calculs quelques corrections supplémentaires, afin de rendre cet exposé plus complet nous raisonnerons toujours sur des courbes de cristallisation.

II. 1. 1. 4. 1. - Vérification de la forme géométrique de la courbe

Avant d'utiliser les courbes, il convient de vérifier si elles correspondent à un équilibre thermique réel entre les deux phases. Il faut

donc s'assurer que les courbes $T = f(z)$ ou $R = f(z)$ sont des hyperboles équilatères (les deux fonctions sont identiques dans un faible domaine de température). Pour cela ROSSINI effectue une transformation linéaire (133) Le point M (Z_m ; R_m) étant le point central de la transformation, il trace la courbe $\frac{Z - Z_m}{R - R_m} = f(Z - Z_m)$. Seule la portion de la courbe de refroidissement qui correspond à une transformée rectiligne peut être exploitée.

ROSSINI choisit le point central de la transformation au milieu du domaine où l'on admet que l'équilibre thermique existe (figure 3d). Les pointés sont en fait beaucoup plus précis en prenant le point central de la transformation sur la partie la plus basse de la courbe comme le montre la figure 3 c. De part et d'autre du point central la précision est en effet très faible, mais il est évident qu'elle le sera d'autant plus que le point M sera choisi plus haut sur la courbe, car alors l'incertitude relative sur la grandeur $R - R_m$ augmente. Il faut cependant éviter de le choisir à l'extérieur du domaine où la courbe obéit à l'équation de l'hyperbole équilatère, car l'erreur résultant sur la construction de la droite serait alors plus importante que s'il avait été pris au milieu de la courbe.

Cette droite peut inversement servir à corriger certains points expérimentaux erronés. Elle permet également ainsi que nous le verrons plus loin, d'atteindre T_f et même T_{fo} .

II. 1. 1. 4. 2. - Détermination de Z_x , durée de la cristallisation

Parmi les méthodes permettant de déterminer T_{fo} et Δh_{fo} , certaines nécessitent la connaissance de Z_x . Cette valeur s'obtient évidemment en déterminant les instants exacts z_f et z_h de début et de fin de cristallisation.

- Détermination de z_f (figure 4) : l'extrapolation graphique de la courbe de cristallisation tracée à une échelle convenable (2cm pour 1 minute et pour 0,05 à 0,02 ohm) fournit une valeur approchée de z_f . Si la surfusion est importante, vis à vis de l'écart de température θ qui règne entre l'encreinte et l'échantillon, on doit corriger la valeur z'_f trouvée.

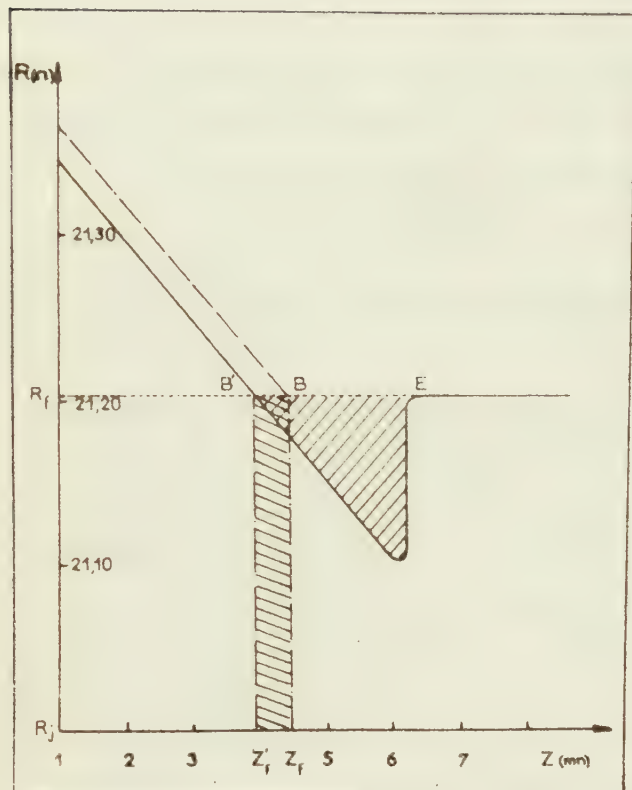
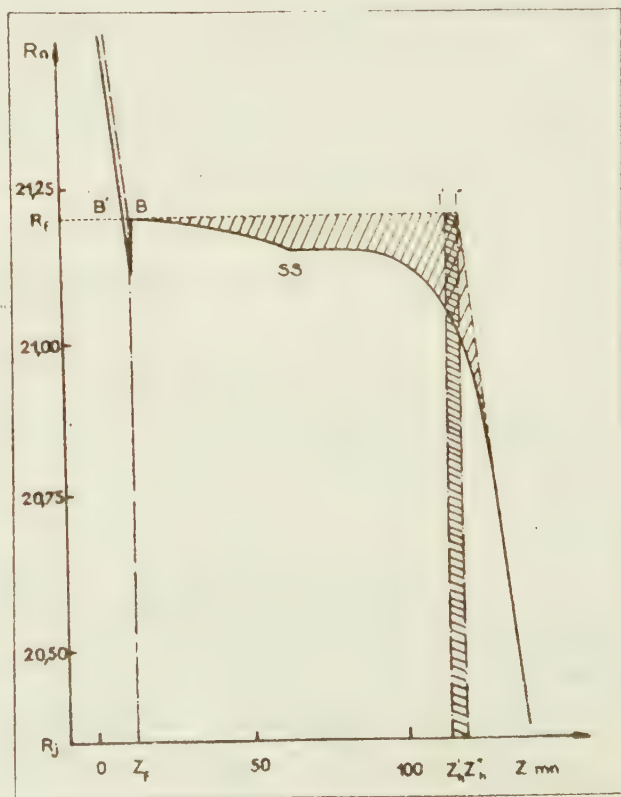


Figure 4 - Détermination de Z_f et correction due à la surfusion. Le point E est le point le plus haut de la courbe où il y a équilibre. Pour la clarté de la figure l'échelle des résistances n'a pas été respectée. La température de l'enceinte, R_j , devrait en réalité se trouver infiniment plus bas. La correction réelle à apporter à Z'_f est de ce fait beaucoup plus faible que ne l'indique la figure.

Figure 5 - Courbe de cristallisation obtenue à partir de 42,40 g. de Pyridine à 99,07% et avec une vitesse de refroidissement de $0,483^\circ\text{C}/\text{minute}$. La figure met en évidence la correction due à l'abaissement progressif de la température durant la cristallisation. De même que pour la figure 4, R_j se trouve en fait beaucoup plus bas et en conséquence l'"l" est infiniment plus court.



Cette correction s'explique facilement car θ est plus faible pendant la surfusion que pendant la cristallisation. Il en résulte durant cette période une diminution de la vitesse de transfert calorifique. Le temps nécessaire pour ôter au système une certaine quantité de chaleur est donc plus grand qu'en l'absence de surfusion. Le point de cristallisation commençante peut être représenté par un point B à droite du point B'. La correction elle-même est évidente et repose sur l'égalité des deux aires hachurées.

En fait si l'ensemencement est effectué dès que la température est inférieure à T_f la correction devient négligeable.

- Détermination de z_h (figure 5) : l'extrapolation graphique donne un point I' et une valeur z''_h à laquelle il faut apporter deux corrections.

La première est de même nature que celle exposée ci-dessus pour z_f . Par l'égalité des deux aires hachurées on obtient le point I' et la valeur de z'_h . Cette correction est bien plus importante que pour z_f .

La seconde correction provient de ce que l'agitation ne peut pas être maintenue pendant toute la cristallisation mais seulement jusqu'à un instant z_{ss} . A la valeur z'_h trouvée il faut donc ajouter le nombre de minutes qui aurait été nécessaire, pour que l'énergie apportée par l'agitation pendant le temps $z'_h - z_{ss}$, soit transmise à la jaquette, avec la vitesse de transfert existant au début de la cristallisation.

Cette vitesse est approximativement égale à :

$$K = \frac{m/M \Delta H_{fo}}{z'_h - z_f} = \frac{\text{chaleur dégagée par la fusion}}{\text{durée approchée de la cristallisation}} \quad (12)$$

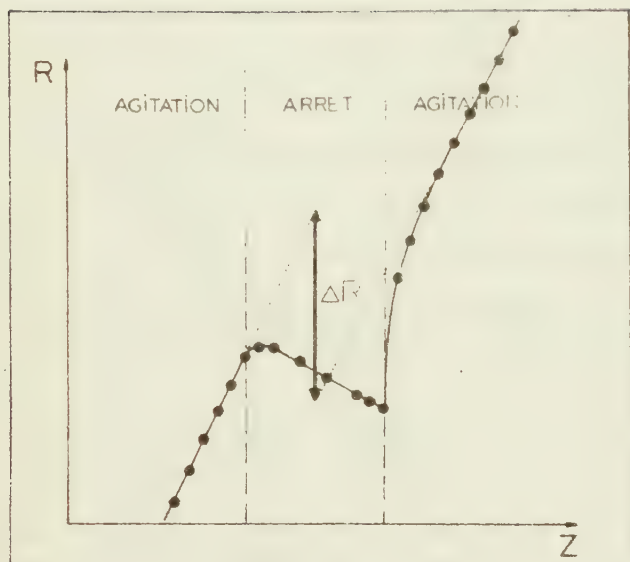
m = masse du produit étudié

M = masse moléculaire

Si U mesure l'énergie apportée par l'agitation par minute, la correction ΔZ_h cherchée vaut alors :

$$\Delta Z_h = \frac{U (z'_h - z_{ss})}{K} = \frac{U (z'_h - z_{ss}) (z'_h - z_f)}{(m/M) \Delta H_{fo}} \quad (13)$$

On obtient ainsi un point I et la valeur z_h cherchée.



- Figure 6 -

La détermination de U est extrêmement simple. Dans l'appareil sont placés 50 millilitres d'un produit dont on connaît la chaleur de fusion et la capacité calorifique. On maintient l'ensemble à la température d'un point fixe (0°C ou -80°C) et on suit la variation de la résistance en fonction du temps en faisant alterner périodes d'agitation et périodes de repos. L'extrapolation des deux portions de droite (figure 6) correspondant à deux périodes d'agitation successives (de 5 ou 10 minutes chacune) jusqu'au mi-

lieu de la période intermédiaire, donne l'abaissement de température dû à cet arrêt d'agitation pendant ce même temps. En multipliant Δt par la capacité calorifique de l'ensemble on obtient ainsi une valeur approchée de U :

$$U = \Delta t \left(\frac{m}{M} C + c \right) \quad (14)$$

C = capacité calorifique du produit

c = capacité calorifique de l'appareil

Δt = abaissement de température par minute

Il reste donc à trouver c . Pour cela on effectue une opération complète de cristallisation sur une quantité déterminée de produit connu. On détermine $z'_h - z_f$ valeur approchée de z_x . Si $\frac{dt}{dz}$ mesure la pente de la droite représentant le refroidissement du liquide, c'est à dire sa vitesse de refroidissement, on a :

$$\frac{m}{M} \Delta H_{f_0} = \frac{dt}{dz} (z'_h - z_f) \left(\frac{m}{M} C + c \right) \quad (15)$$

Expression dans laquelle tout est connu excepté c .

II. 1. 1. 4. 3. - Détermination de T_f

La valeur de T_f est donnée par l'intersection de la courbe $R=f(z)$ avec la droite d'abscisse $z = z_f$. L'extrapolation à main levée est souvent insuffisante du fait de la surfusion et il est préférable d'utiliser les méthodes suivantes qui reposent toutes sur les propriétés géométriques des hyperboles équilatères.

- La première de ces méthodes consiste à utiliser la droite déjà construite pour contrôler l'équilibre thermique et à prendre son intersection avec la verticale d'abscisse correspondant à z_f .

- La méthode analytique repose sur la propriété suivante des hyperboles équilatères : étant donné 4 points 1, 2, 3 et 4 sur une telle courbe, si $m_{1,2}$ mesure la pente de la corde joignant les points 1 et 2, nous avons $m_{1,2} \cdot m_{3,4} = m_{1,3} \cdot m_{2,4} = m_{1,4} \cdot m_{2,3}$.

(16)

En prenant 3 points G, H et I sur la courbe et en posant :

$$U = \frac{T_h - T_i}{T_g - T_h} \quad V = \frac{z_h - z_g}{z_i - z_h} \quad W = \frac{z_i - z_f}{z_g - z_f} \quad (17)$$

où T_g, T_h, T_i sont les températures aux points G, H et I correspondants,

on montre facilement que :

$$T_f = T_g + \frac{T_g - T_i}{UVW - 1} \quad (18)$$

- La méthode géométrique découle directement de la propriété précédente. En fait nous n'avons pas utilisé cette construction graphique qui nécessite un tracé très minutieux et qui est moins pratique que la méthode analytique.

II. 1. 1. 4. 4. - Détermination de T_{fo}

Quatre méthodes sont possibles. Il est préférable d'en utiliser plusieurs et de vérifier la concordance des résultats.

- La première méthode consiste à utiliser la droite précédemment construite dont la pente permet d'atteindre T_{fo} . Cette méthode est très peu

précise et conduit souvent à des erreurs considérables si la portion de courbe exploitable n'est pas suffisamment importante.

• La méthode analytique : lorsque $z \rightarrow -\infty$, $w \rightarrow 1$, et $T_f \rightarrow T_{fo}$. La formule (18) devient :

$$T_{fo} = T_g + \frac{T_g - T_i}{UV - 1} \quad (19)$$

• De même une construction géométrique permet d'atteindre T_{fo} . Pour les mêmes raisons que celles exposées pour la détermination de T_f nous ne l'avons pas employée.

• Considérons l'équation (4) dans laquelle nous négligeons tous les termes d'ordre supérieur à 1.

$$T_{fo} - T = \frac{N_2}{A} = \frac{(N_2^0)}{A(1-r)} \quad (20)$$

En faisant $T = T_f$, $r = 0$

$$T_{fo} - T_f = \frac{N_2^0}{A} \quad (21)$$

Système de deux équations qui nous donne :

$$T_{fo} = T_f + \frac{1-r}{r} (T_f - T) \quad (22)$$

II. 1. 1. 4. 5. - Détermination de la pureté :

Connaissant T_{fo} , T_f , A et B on en déduit immédiatement la pureté par l'équation (1) dans laquelle on fait $T = T_f$.

$$N_2^0 = A (T_{fo} - T_f) \left[1 + B (T_{fo} - T_f) \right] \quad (23)$$

p étant la pureté en mole pour cent :

$$p = 100 \left[1 - A(T_{fo} - T_f) (1 + B(T_{fo} - T_f)) \right] \quad (24)$$

$$\text{ou } \log_{10} p = 2,00000 - \frac{A}{2,303} (T_{fo} - T_f) (1 + B(T_{fo} - T_f)) \quad (25)$$

et dans le cas où B est négligeable :

$$p = 100 (1 - A(T_{fo} - T_f)) \quad (26)$$

$$\text{ou } \log_{10} p = 2,00\,000 - \frac{A (T_{fo} - T_f)}{2,303} \quad (27)$$

Si la constante cryoscopique A (B est généralement négligeable) n'est pas connue, l'appareil de ROSSINI permet de l'atteindre. Si l'on dispose de peu de produit et qu'on veuille éviter de le souiller en utilisant une méthode cryoscopique, on peut quand même obtenir une valeur suffisamment approchée de ΔH_{fo} . On effectue pour cela une courbe de cristallisation complète sur un produit connu Y dont le point de fusion ne diffère que de 15 ou 20° C de celui du produit X étudié. On utilise la même fraction molaire pour les deux produits. D'après la relation (15) et en admettant que la capacité calorifique des deux produits soit identique,

$$(\Delta H_{fo})_X = (\Delta H_{fo})_Y \frac{\left(\frac{dt}{dz} \cdot Z_x\right)_X}{\left(\frac{dt}{dz} \cdot Z_x\right)_Y} \quad (28)$$

Naturellement pour des produits connus pour lesquels des valeurs précises de ΔH_{fo} et de T_{fo} ont été déterminées, la méthode de ROSSINI est très simplifiée et consiste simplement à déterminer T_f

II. 1. 1. 4. 6. - Précision

La précision de cette méthode dépend évidemment beaucoup du produit étudié, du degré de pureté de l'échantillon lui-même, et de son mode de cristallisation. Il est difficile d'avancer des chiffres, cependant la méthode est d'autant plus précise que le produit est plus pur, sa chaleur de fusion plus grande (paliers de changement d'état plus longs) et sa constante cryoscopique A plus faible ($T_{fo} - T_f$ plus important).

Selon ROSSINI, et nous verrons que nos résultats le confirment, on doit obtenir avec le même appareil une reproductibilité de 0,002 à 0,005 degré dans la mesure de T_f . Si T_{fo} est connue, l'erreur commise sur la pureté sera de l'ordre de 0,2 à 0,5 fois A (A varie entre 0,06 et $0,005^{\circ-1}$). Avec des appareils différents la reproductibilité n'est plus que de 0,01 à 0,02 degré.

La précision dans la détermination de T_{fo} est évidemment beaucoup moins bonne. Avec des substances ayant une valeur de A convenable et une pureté supérieure à 99,8%, l'incertitude sur T_{fo} est de l'ordre de 0,01 à 0,03 degré. Avec une pureté moindre et une valeur de A moins favorable cette incertitude peut atteindre le dixième de degré et même plus. L'erreur sur P atteint alors 10 fois la valeur de A.

II. 1. 2. - TECHNIQUE DE SKAU

La méthode de SKAU (116-117) est beaucoup plus rapide et moins délicate que la méthode de ROSSINI. L'appareillage nécessaire est moins coûteux. La quantité de produit est très petite (0,5 - 1 g) et elle fournit très rapidement une valeur de la pureté qui dans la plupart des cas est largement suffisante. Par contre ce n'est pas une technique aussi complète que la précédente ; elle donne des indications thermométriques relativement moins précises, (thermocouples) et ne permet pas de calculer la chaleur de fusion. On ne peut donc l'appliquer qu'à des produits de constante cryoscopique connue.

Ce sont deux désavantages sérieux par rapport à la méthode de ROSSINI, mais sa rapidité et sa simplicité lui confèrent un intérêt évident.

II. 1. 2. 1. - PRINCIPE

En négligeant les termes en N°_2 d'ordre supérieur à 1, l'équation (4) peut s'écrire :

$$T_{fo} - T = \frac{N^{\circ}_2}{A(1-r)} \quad (29)$$

Connaissant deux points T_1 r_1 et T_2 r_2 , on calcule la pureté du produit immédiatement sans qu'il soit nécessaire de connaître T_f et T_{fo}

$$N^{\circ}_2 = A \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{1-r_2} - \frac{1}{1-r_1}} \quad (30)$$

Cette formule est applicable à toutes les courbes de cristallisation ou de fusion, quelle que soit la forme des échanges calorifiques entre l'enceinte et l'échantillon. Elle nécessite seulement la connaissance à chaque instant

de T et de r. Dans le cas de la technique de ROSSINI, où r est proportionnel au temps, le calcul de N°₂ est immédiat. Nous l'avons appliquée et trouvé des résultats en bon accord avec ceux obtenus par la méthode classique.

Dans le cas général où l'on ne connaît pas la relation liant r au temps, on peut cependant atteindre la valeur de r si l'on connaît à chaque instant la quantité de chaleur échangée entre l'enceinte et l'échantillon depuis le début du changement d'état (87). Dans le cas d'une fusion, la fraction (1 - r) de produit fondu est évidemment proportionnelle à la quantité de chaleur reçue. Celle-ci étant proportionnelle d'une part au temps et d'autre part à l'écart de température θ qui règne entre l'enceinte et l'échantillon, on mesure très bien une grandeur qui lui est proportionnelle, comme le préconise MATHIEU, par intégration graphique de la courbe $\theta = f(z)$.

On détermine alors très facilement la fraction de produit fondu par le rapport de deux aires : la première étant proportionnelle à la quantité de chaleur reçue à l'instant z depuis le début de la fusion, et la seconde à la quantité totale de chaleur reçue pendant la fusion totale.

$$1 - r = \frac{\int_{z_h}^z \theta \, dz}{\int_{z_h}^{z_f} \theta \, dz} \quad (31)$$

On est ainsi ramené à un problème d'intégration graphique qui nous donne r à chaque instant et permet le calcul de la pureté.

Nous supposons évidemment négligeable l'énergie nécessaire à la variation de température de l'échantillon pendant la durée du changement d'état, c'est à dire que nous admettons que toute l'énergie provenant de l'enceinte sert à fondre le produit. Nous supposons également que toute l'énergie reçue par l'échantillon provient de l'enceinte.

La technique de SKAU se prête admirablement à cette méthode car elle impose un repérage simultané, ou presque, des températures de l'enceinte et de l'échantillon.

On place 0,5 à 1 g de produit (selon sa chaleur de fusion) dans une ampoule spéciale de verre très mince, suspendue dans un cylindre creux de laiton

qui sert d'enceinte thermique. Travaillant sur de faibles quantités de produit, en tubes scellés, toute agitation et ensemencement sont impossibles ; on opère donc uniquement par fusion. L'homogénéisation des températures n'est obtenue que grâce à la faible capacité calorifique de l'échantillon et non par agitation comme dans la technique de ROSSINI.

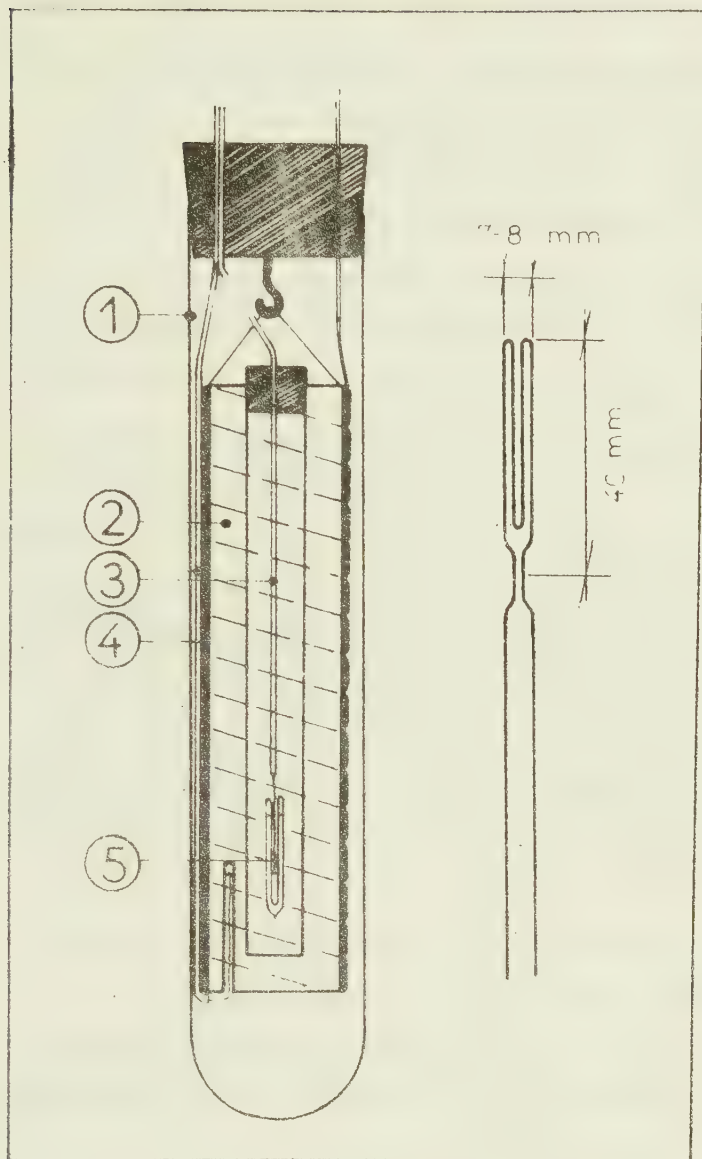
L'ensemble, placé à une température telle que le produit soit cristallisé, est chauffé linéairement. On repère les températures de l'enceinte et de l'échantillon à l'aide de deux thermocouples. SKAU (116-117) a étudié très en détail la forme des courbes obtenues et leur déformation en fonction de la pureté de l'échantillon. Mais c'est à MATHIEU (87), qui longtemps après a repris cette technique, que nous devons la détermination quantitative du degré de pureté de l'échantillon et l'application de la méthode de l'intégration graphique. Il a du reste tenté d'appliquer les calculs de ROSSINI à cette technique afin d'obtenir T_{fo} par extrapolation. Ceci nécessite une montée de température de l'enceinte rigoureusement linéaire, sinon les calculs perdent tout leur sens. L'expérience nous a montré que la linéarité parfaite est difficile à obtenir, surtout au moment, tout particulièrement important, de la fin de la fusion. Il est plus sûr d'employer la méthode graphique. Nous nous sommes limités à ce procédé.

II. 1. 2. 2. - APPAREILLAGE (figure 7)

Les ampoules que nous avons utilisées sont un peu plus grandes que celles décrites par SKAU ; (40 mm de longueur, 7 à 8 mm de diamètre, canal intérieur de 2 mm de diamètre environ).

L'enceinte est un cylindre creux en laiton de 30 mm de diamètre extérieur, 15 mm de diamètre intérieur et de 200 mm de longueur. Nous avons considérablement augmenté l'épaisseur de l'enceinte utilisée par MATHIEU pour éviter un phénomène d'entraînement durant la fusion du produit. Si le volant thermique est trop faible la courbe de montée de température de l'enceinte présente en effet une inflexion de même sens que celle du produit.

Une résistance chauffante est enroulée autour du cylindre qui est suspendu dans un tube de verre, fermé à une extrémité, de 45 mm de diamètre et de 280 mm de long. Lorsque la gamme de température utilisée l'exige, l'ensemble plonge dans un vase de Dewar monté sur glissières verticales et rempli d'un mélange ré-



- Figure 7 - Appareil de SKAU

- ① - Tube de verre diamètre 45 mm
- ② - Enceinte de laiton
- ③ - Thermocouples. Les conducteurs sont placés dans du souplissot et à leur sortie sont isolés par de l'Araldite.
- ④ - Résistance chauffante.
- ⑤ - Ampoule.

frigérant approprié. La résistance chauffante est alimentée par un alternostat et la montée linéaire de température est obtenue en entraînant celui-ci à l'aide d'un moteur SAFMI (1 T en 18 - 24 h.) Ce procédé a été utilisé déjà par M. MORITZ, du Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de Strasbourg, pour les températures supérieures à la température ordinaire. Aux basses températures ce procédé nous a donné d'excellents résultats.

Deux thermocouples cuivre - constantan servent à repérer la température. L'un plonge dans le canal de l'ampoule (pour améliorer le contact thermique, ce canal contient une faible quantité d'un liquide approprié, de l'éther aux basses températures), l'autre dans un trou cylindrique de 1 mm de diamètre et de 40 mm de longueur percé suivant une génératrice dans la paroi du cylindre. Les forces électromotrices sont mesurées à l'aide du potentiomètre SKM 75 MECI équipé du galvanomètre LEEDS et NORTHRUP déjà décrit. Le potentiomètre permet

des lectures au demi micro-volt près ce qui correspond à environ 1/100 de degré.

Les couples sont préparés par soudure du fil de cuivre (cuivre électrolytique de 0,1 mm de diamètre - "LE FIL DYNAMO" VILLEURBANNE) et du fil de CONSTANTAN (C.T.E. de 0,3 mm de diamètre - ACIERIES D'IMPHY - NIEVRE) dans la flamme courte et non oxygénée d'une veilleuse alimentée par le gaz de ville.

Ces thermocouples ont été étalonnés de - 80 °C à + 90 °C à l'aide du thermomètre à résistance de platine et du pont de MUELLER, en comparant les indications des deux sondes accolées et plongées dans un même bain thermostatisé.

Pour les températures supérieures à 0 °C ces bains étaient simplement constitués par de l'eau contenue dans un vase de Dewar, agitée et portée à température convenable. Afin d'éviter les pertes calorifiques et le refroidissement du liquide, le vase de Dewar était lui-même plongé dans un thermostat réglé à une température voisine de celle du bain. Aux températures supérieures à 60° C, pour tenir compte de l'abaissement de température inévitable, les mesures étaient effectuées alternativement sur l'une et l'autre des deux sondes à des intervalles de temps égaux. La chute de température étant sensiblement linéaire, la moyenne de deux mesures successives sur la même sonde correspondait donc à la mesure intermédiaire effectuée sur la deuxième.

De 0° C à - 80° C les points fixes étaient réalisés à l'aide de mélanges eau/glace ; CaCl_2 , 6 H_2O /glace ; alcool/glace et $\text{CO}_2/\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$.

Nous avons pu ainsi calculer les coefficients de la formule classique donnant la force électromotrice d'un thermocouple en fonction de la température t .

$$e = a + bt + ct^2 + dt^3$$

Afin d'éviter les méthodes par approximations successives qu' impose . une équation du 3ème degré, nous avons préféré limiter l'expression de e en fonction de t à une équation du 2ème degré, bien que cela raccourcisse son domaine d'utilisation et impose le calcul de a , b et c pour chaque zone de température envisagée..

La soudure froide étant à 0 °C,
- de 0 à + 90° C nous trouvons (e en millivolts)

$$e = 0,03848 t + 4,390 \cdot 10^{-5} t^2$$

$$\text{ou } t = -438,269 + \sqrt{192\,079 + \frac{10^5 e}{4,390}}$$

- de 0 à - 80° C nous trouvons (e en millivolts)

$$e = 0,03853 t + 4,875 \cdot 10^{-5} t^2$$

$$\text{ou } t = -395,179 + \sqrt{156\,167 + \frac{10^5 e}{4,875}}$$

Si les soudures sont réalisées avec soin la constante a est alors égale à 0 ce qui signifie que les deux soudures étant à la même température le potentiomètre indique 0 μV .

De - 60° C à + 70° C les valeurs calculées à l'aide des formules précédentes coïncident à 1 μV près à celles des NORMES FRANCAISES (N.F. E 18 - 001 - Dec. 1958) et de -50° C à + 30° C à moins 0,5 μV , limite de sensibilité de notre potentiomètre SKM - MECI 75.

t	e ₁ (mV)	e ₂ (mV)	Δ (mV)
- 70	- 2,455	- 2,4582	0,0032
- 60	- 2,135	- 2,1363	0,0013
- 50	- 1,804	- 1,8046	0,0006
- 30	- 1,112	- 1,1120	0,0000
- 10	- 0,380	- 0,3804	0,0004
+ 10	+ 0,389	+ 0,3892	0,0002
+ 30	+ 1,194	+ 1,1939	0,0001
+ 50	+ 2,035	+ 2,0338	0,0012
+ 70	+ 2,908	+ 2,9087	0,0007
+ 80	+ 3,357	+ 3,3594	0,0024
+ 90	+ 3,813	+ 3,8188	0,0075

e₁ : Tables selon Normes Françaises

e₂ : Force électromotrice calculée d'après nos coefficients.

II. 1. 2. 3. - MODE OPERATOIRE

Le remplissage et le scellement de l'ampoule sont effectués avec soin afin d'éviter la décomposition du produit par des surchauffes locales. Lorsque le produit est sensible à l'oxygène de l'air, on peut sceller sous vide après avoir fait cristalliser le produit. S'il s'agit d'un produit solide il faut, l'ampoule étant scellée, le fondre une fois au moins afin de provoquer un tassement naturel du produit dans l'ampoule. Celle-ci est ensuite suspendue dans l'enceinte de cuivre de façon telle que les deux soudures soient à la même hauteur. Les fils du thermocouple étant isolés par de l'araldite, l'ampoule très légère tient par la seule friction des fils le long des parois du canal.

Si le produit est liquide à la température ordinaire, on plonge d'abord l'ensemble dans un mélange réfrigérant convenable (25 à 35° C au dessous de T_f) et on attend que le produit soit cristallisé. On choisit la tension à appliquer aux bornes de la résistance pour que la température se stabilise à 20° C environ en dessous de T_f . On augmente alors la tension linéairement en fonction du temps et on note les températures en faisant des lectures toutes les minutes pour l'ampoule, toutes les 5 minutes pour l'enceinte. Nous avons toujours opéré avec une vitesse de réchauffement de 1 à 2° C toutes les 5 minutes.

II. 1. 2. 4. - EXPLOITATION DES COURBES

D'après les courbes d'échauffement de l'enceinte et de fusion de l'échantillon, tracées à grande échelle, on déduit graphiquement la courbe différentielle $\theta = f(z)$. Cette courbe permet une détermination de Z_h plus précise que ne le permettent les courbes directes. Le reste de l'exploitation découle immédiatement de la théorie. Il est prudent de choisir cependant un certain nombre de points et de ne pas se limiter aux deux seuls, qui d'après la méthode, sont théoriquement suffisants. Nous avons observé expérimentalement que l'on avait rarement intérêt à choisir des points trop près du point de fusion finissante.

Comme pour la technique de ROSSINI la précision dépend de très nombreux facteurs : pureté de l'échantillon, chaleur de fusion du produit, etc... Il est difficile de la chiffrer. Le point faible de la méthode réside essentiellement dans la difficulté que l'on a à situer exactement le début de la fusion, lorsque la pureté est inférieure à $99,5\%$. Dans les cas les plus favorables, nous évaluons

l'incertitude à 0,05% ; mais pour le vérifier nous avons préféré comparer expérimentalement les deux méthodes.

II. 2. - COMPARAISON DES DEUX METHODES

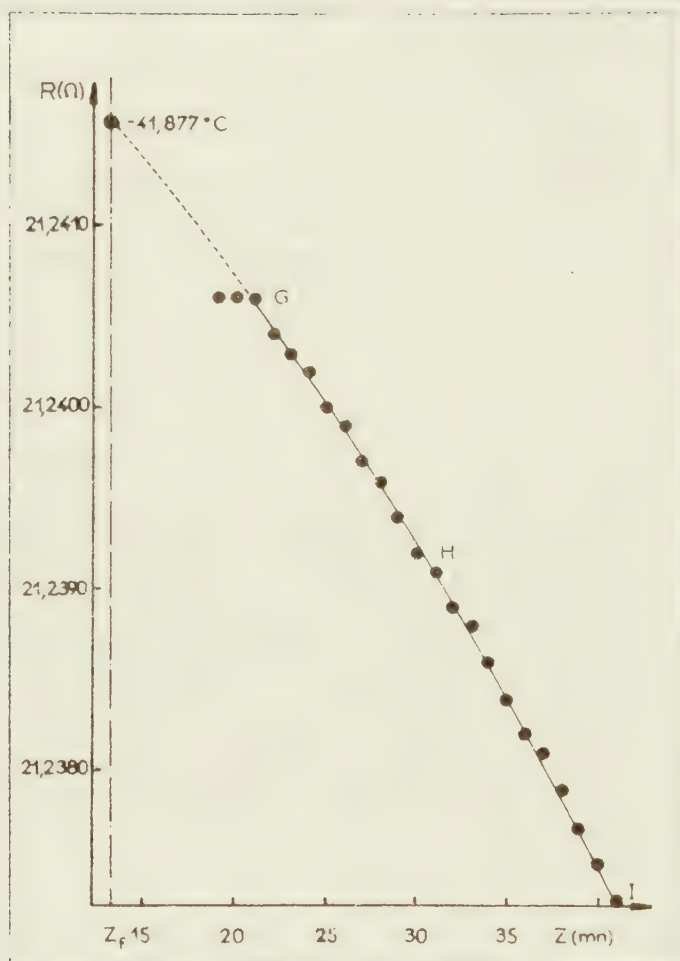
Les produits destinés à tester les deux techniques cryoscopiques devaient obéir à un double impératif : être des corps thermodynamiquement bien étudiés d'une part, et d'autre part posséder des caractéristiques thermiques telles, qu'ils puissent ultérieurement servir à déterminer les chaleurs de fusion de nos deux thiols par la méthode précédemment décrite (cf. II.1.1.4.5). Notre choix s'est porté sur la Pyridine et le tétrachlorure de carbone dont les points de fusion, respectivement voisins de -40°C et de -20°C , devraient a priori parfaitement convenir à un très grand nombre de composés liquides à température ordinaire.

II. 2. 1. - PYRIDINE

Nous n'avons retenu que les données thermodynamiques les plus récentes de la littérature (35 - 52 - 56 - 137 a)

II. 2. 1. 1. - METHODE DE ROSSINI (figures 5 et 8)

Les manipulations ne présentent aucune difficulté et l'agitation peut être maintenue pendant près de la moitié de la cristallisation. Nous opérons avec des agitateurs hélicoïdaux en canne de verre de 2 mm de diamètre, de 15 mm de diamètre intérieur, avec une fréquence d'agitation de 80 coups à la minute ; les énergies d'agitation sont réunies dans le tableau II. Ces énergies ont été mesurées à 0°C , en prenant pour valeur de la capacité calorifique moléculaire de la pyridine, à 0°C , 30,6 cal/mole (35), la capacité calorifique de l'appareil étant 5 cal/degré.



- Figure 8 -

Courbe de cristallisation d'un échantillon de pyridine
à 99,70% par la technique de ROSSINI

Tableau II - Energie d'Agitation

agitateur simple, diamètre int. 12 mm	0,077 cal/mole
" " " " 15 mm	0,082 "
" double hélice	0,140 "

Les résultats obtenus sur la pyridine sont consignés dans le tableau III.

Tableau III -

Echantillon	Manipulation	T_f		T_{fo}		P
		a	b	c	d	
A	1	- 42,225	- 42,226	- 41,726	- 41,750 - 41,751 - 41,762	99,07
	2	- 42,230	- 42,232	- 41,721	- 41,714 - 41,711 - 41,702	
	3	- 42,227	- 42,228	- 41,736	- 41,730 - 41,727 - 41,721	
B	4	- 41,875	- 41,877	- 41,725	-	99,70

- a - en utilisant la transformée linéaire de la courbe
b - par la méthode analytique
c - " " "
d - en appliquant la formule 22 à trois points de la courbe.

Ce tableau montre la très bonne concordance des valeurs de T_{fo} et l'excellence des résultats obtenus. (Littérature - 41,7° (35), - 41,7° (52), - 41,5° (56)). On peut cependant remarquer que la méthode c donne les valeurs les mieux groupées. Sur quatre manipulations l'écart maximum sur T_{fo} observé est de 0,015 °C. Ceci sera toujours vérifié par la suite. Le calcul de la pureté, soit par l'abaissement cryoscopique, soit en utilisant 2 points quelconques de la courbe (comme dans la technique de SKAU) donne des résultats qui coïncident à moins de 0,03% à condition toutefois de n'utiliser que les valeurs de T_{fo} données par la méthode c.

Nous avons trouvé pour notre appareil une capacité calorifique de 5 cal/degré. La correction à apporter à la durée de cristallisation, du fait de la surfusion (1 °C environ) avec une vitesse de 0,5 °C par minute n'est que de 3/100 de minute. La correction similaire, apportée à z''_h , était par contre

plus importante et voisine de 1 minute et demie, et celle due à l'arrêt de l'agitation de 0,5 minute environ, ceci pour des paliers de 100 à 150 minutes. Dans tous les calculs de la pureté nous avons négligé la constante B égale à $0,0026 \text{ degré}^{-1}$ devant $A = 0,0186 \text{ degré}^{-1}$.

II. 2. 1. 2. - METHODE DE SKAU (figure 9)

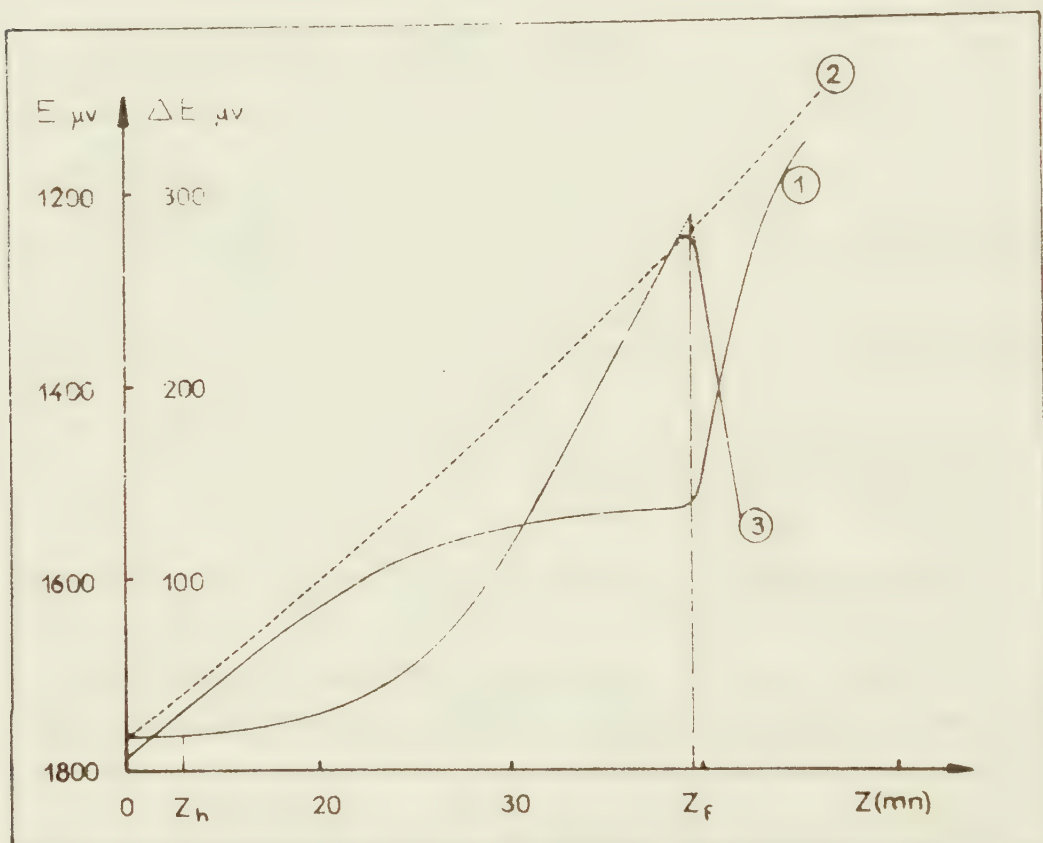


Figure 9 - Courbe de fusion obtenue par la technique de SKAU sur le même échantillon de pyridine que celui utilisé pour la figure 8.

- ① courbe de fusion du produit
- ② courbe de réchauffement de l'enceinte
- ③ courbe différentielle $\theta = f(z)$

Nous avons opéré sur des échantillons mis en ampoules scellées sous vide le jour même où nous opérions sur l'appareil de ROSSINI. Le produit étant sous vide nous devrions par cette méthode atteindre le point triple ; la précision du repérage thermométrique ne permet malheureusement pas de distinguer celui-ci du point de fusion.

Le calcul de la pureté a été fait sur 4 points pour augmenter la précision. Des opérations répétées sur la même ampoule donnent toujours le même résultat à 0,05% près.

Tableau IV

Echantillon	SKAU mole %	ROSSINI mole %
I	98,95	99,07
II	99,65	99,70

II. 2. 2. - TETRACHLORURE DE CARBONE

Nous n'avons également retenu que les données thermodynamiques les plus récentes (54 - 127 - 37 - 137 a)

La chaleur de fusion du tétrachlorure, très inférieure à celle de la pyridine, rend les manipulations plus délicates, la cristallisation étant plus rapide et la période d'équilibre plus courte. Nous avons éliminé ces inconvénients en ramenant le diamètre intérieur de l'agitateur de 15 mm à 12 mm et en diminuant la vitesse de refroidissement (1 °C en 3 minutes). Dans les calculs de la pureté nous avons également négligé B (0,003 degré⁻¹) et nous avons trouvé encore une capacité calorifique de l'appareil de 5 cal/degré à cette température.

- Tableau V -

Echantillon	T_f		T_{fo}		P mole %
	a	b	c	d	
I	- 22,837	- 22,835	- 22,815	- 22,826	99,99
II	- 22,826	- 22,824	- 22,812	- 22,819	
III	- 22,811	- 22,810	- 22,796	- 22,795	
IV	- 22,894	-	- 22,800	-	99,94

- a, b, c, d ont les mêmes significations que pour le tableau III. Le calcul de T_{fo} par la méthode d a été fait sur un seul point étant donné la brièveté de la période d'agitation.

Si la concordance est bonne entre les valeurs de T_{fo} , nous trouvons cependant un point de fusion légèrement supérieur à celui des autres auteurs (Littérature - 22,9° (54), - 22,96° (127), - 22,99° (37)).

Si l'on prend comme critère de pureté l'étagement des températures de cristallisation commençante, on constate que les échantillons I, II et III ont des puretés qui ne diffèrent entre elles que de 0,015%. L'incertitude sur la valeur de T_{fo} est très supérieure à celle de T_f . Si on calcule l'abaissement cryoscopique pour chaque expérimentation, en prenant comme origine la valeur trouvée pour T_{fo} , l'erreur sur ΔT devient très importante et on peut trouver des degrés de pureté qui ne varient pas dans le même sens que les températures de fusion commençantes. En fait ces trois échantillons sont voisins de 99,99%. La très faible valeur de A fait qu'une infime variation de la pureté entraîne une grande variation de T_f .

La technique de SKAU appliquée à ces échantillons nous a donné :

- Tableau VI -

Echantillon	SKAU mole %	ROSSINI mole %
I	99,95	99,99
IV	99,95	99,94

II. 2. 3. - CONCLUSIONS

La technique de ROSSINI, bien qu'elle entraîne des manipulations relativement longues, l'usage d'un matériel délicat et coûteux et une quantité de produits parfois prohibitive, nous a toujours donné des résultats extrêmement précis et surtout extrêmement reproductibles.

Puisqu'elle permet de déterminer expérimentalement tous les paramètres nécessaires au calcul de la pureté d'un échantillon donné, elle s'avère irremplaçable lorsqu'on s'adresse à un composé nouveau.

C'est de plus, la technique idéale pour la détermination précise des températures de changement d'état des produits à l'état pur.

Elle nous paraît cependant mieux adaptée à l'étude des points de cristallisation des produits liquides à température ordinaire, qu'à l'étude des points de fusion des produits solides (32). Les opérations de fusion nécessitent, en effet, un changement rapide de bain thermostaté au cours du refroidissement sous agitation du liquide. Cette manipulation, techniquement délicate, entraîne de plus un raccourcissement inévitable du palier de fusion par rapport au palier de cristallisation, donc une diminution automatique de la précision des résultats.

En outre, il arrive fréquemment que des produits solides présentent une tension de vapeur importante au voisinage de leur point de fusion, ils se condensent alors au cours de la fusion, dans les parties froides du cryostat (agitateur, thermomètre). Ceci provoque lors du refroidissement, un ensemencement brutal à la surface du liquide et la formation de ponts solides avec

l'agitateur qui s'arrête beaucoup trop tôt (32).

Nous devons cependant signaler un résultat qui souligne de façon admirable l'excellence de cette technique, tout en prouvant qu'elle est tout de même applicable aux produits solides à la température ambiante, moyennant quelques précautions.

Nous avons eu la possibilité d'analyser un échantillon de Naphtalène purifié par une méthode de fusion de zone à Strasbourg par M. MORITZ (36). La courbe de cristallisation de ce produit présente un palier de 16 minutes pendant lesquelles la température reste constante et égale à $80,293^{\circ}\text{C}$; aucune extrapolation n'est possible, le produit est donc rigoureusement pur, compte tenu de la sensibilité de la méthode. Ce résultat est en accord parfait avec la température de fusion du Naphtalène à l'état pur, extrapolée par ROSSINI à la valeur de $80,290^{\circ}\text{C}$ (109).

La méthode de SKAU - MATHIEU est moins complète que la précédente, puisque pour certains paramètres ($T_{\text{fo}} - \Delta H_{\text{fo}}$) on doit faire appel, soit à d'autres techniques, soit quand cela est possible, aux données de la littérature.

Cependant, si l'on se borne à vouloir déterminer la pureté d'un échantillon d'un produit connu, les tableaux IV et VI montrent qu'elle est capable de fournir très rapidement, à l'aide de matériel presque rudimentaire et d'une quantité de produit infime, des résultats d'une précision, la plupart du temps, largement suffisante.

Cette technique s'adapte aussi bien à l'étude des produits solides, qu'à celle des produits liquides. Elle permet en outre, sans aucune modification, de travailler sous vide, alors que ceci entraîne, pour l'appareil de ROSSINI, des transformations très importantes (43). Le fait qu'elle ne fournisse que des courbes de fusion ne peut pas être considéré comme un inconvénient.

On peut s'étonner de ce que ces deux techniques cryoscopiques qui reposent, l'une sur le repérage des températures au 1/1000 de degré Celsius et l'autre sur le repérage des températures au 1/100 de degré Celsius seulement, soient capables de fournir pour la pureté des résultats d'une précision comparable. Ceci s'explique facilement si l'on remarque que la technique de ROSSINI est fondée sur la mesure d'écarts très faibles de température, puisqu'on n'exploite que la

portion de courbe correspondant à l'équilibre thermique, alors que dans la technique de SKAU, les mesures utiles sont faites sur la courbe tout entière. Les écarts de température sont donc bien plus importants et l'erreur relative du même ordre de grandeur que dans la technique de ROSSINI.

Pour résumer, nous dirons simplement que ces deux techniques se complètent admirablement: l'une plus complexe, étant mieux adaptée aux déterminations, fines et définitives, des grandeurs thermodynamiques, l'autre, plus simple étant mieux adaptée aux déterminations systématiques de la pureté de séries d'échantillons.

II. 3. - APPLICATION DES TECHNIQUES DE ROSSINI ET DE SKAU AUX DERIVES SULFURES DE LA PYRIDINE

Le comportement des dérivés soufrés de la pyridine nous a conduit à apporter deux légères modifications à l'appareillage classique de ROSSINI précédemment utilisé.

- Leur sensibilité à l'oxydation par l'oxygène de l'air nous a obligé à travailler sous un courant d'azote pur, tout en évitant que le passage de ce gaz ne modifie l'équilibre liquide - solide. L'azote utilisé est débarrassé de ses traces d'oxygène par passage sur fil de cuivre à une température de 700 °C. A la sortie du four, les gaz sont refroidis à la température ambiante (figure 2) et leur débit contrôlé de façon très rigoureuse et maintenue à un niveau très bas (15 - 20 millilitres/minute) par un monodétendeur et un débitmètre.

- La viscosité à basse température du (Pyridyl - 2') 2 - éthane-thiol a nécessité, afin d'obtenir un bon équilibre thermique, l'abandon des agitateurs hélicoïdaux simples et leur remplacement par des agitateurs à double hélice à pas inversé (figure 1).

II. 3, 1. - DETERMINATION DES CHALEURS DE FUSION DES (PYRIDYL - 2') METHANE
ET 2 - ETHANETHIOL

Le calcul de la pureté n'est possible que si l'on connaît la chaleur de fusion des produits étudiés.

Lorsqu'il est impossible, comme dans notre cas, de trouver cette valeur dans la littérature, la méthode de ROSSINI permet de l'obtenir à partir de substances de références par la méthode décrite dans le paragraphe II.1.1.4.5.

A condition que :

. Les caractéristiques expérimentales (vitesse de refroidissement, nombre de moles de produit, cryostat) restent les mêmes pour toutes les mesures effectuées sur les produits tests et sur les produits à étudier.

. La chaleur spécifique des produits de référence soit du même ordre de grandeur que celle du produit inconnu.

Les chaleurs de fusion des produits sont dans le même rapport que la longueur de leur palier de cristallisation. Il est ainsi possible de déterminer les chaleurs de fusion avec une précision variant de 1 à 10% , précision largement suffisante pour la détermination de la pureté.

Nous avons choisi comme substance de référence la Pyridine $\Delta H_{fo} = 1980,3$ cal/mole et le tétrachlorure de carbone $\Delta H_{fo} = 782,3$ cal/mole. Par rapport à ces étalons, les (pyridyl - 2') méthanethiol et (Pyridyl -2') 2 éthanethiol nous ont donné les résultats suivants :

Tableau VII

Manipulations	ΔH_{fo} en cal/mole (Etalon pyridine)	ΔH_{fo} en cal/mole (Etalon : CCl_4)
I	1796	1836
II	1849	1891
III	1851	1893
IV	1843	1885
V	1999	2046
VI	2009	2054

(Pyridyl - 2') 2.- Ethanethiol

Tableau VIII

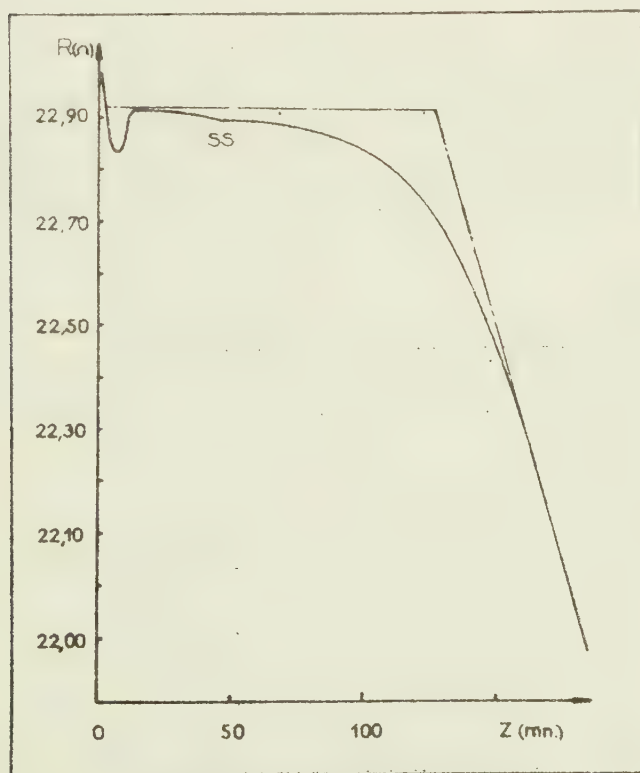
Opérations	ΔH_{fo} cal/mole (Etalon : pyridine)	ΔH_{fo} cal/mole (Etalon : CCl_4)
I	2049	2096
II	1995	2041
III	2175	2223
IV	2024	2071
V	2162	2216

(Pyridyl - 2') Méthanethiol

La moyenne de ces résultats nous donne :

(PYRIDYL - 2') METHANETHIOL	$\Delta H_{fo} = 2100$ cal/mole
(PYRIDYL - 2') - 2 - ETHANETHIOL	$\Delta H_{fo} = 1900$ cal/mole

II. 3. 2. - ETUDE THERMOMETRIQUE DU (PYRIDYL - 2') 2-ETHANETHIOL



Nous avons effectué par la technique de ROSSINI, de très nombreuses courbes de cristallisation (Fig.10) sur de multiples échantillons de (Pyridyl-2')2-Ethanethiol. Il serait inutile et fastidieux de donner toutes les valeurs correspondantes de T_f et P . Le tableau IX résume simplement, à titre d'exemple, les résultats obtenus sur deux échantillons.

Figure 10 - Courbe de cristallisation, obtenue par la technique de ROSSINI, d'un échantillon de (Pyridyl-2') 2-Ethanethiol à 99,50% de pureté.

Tableau IX

Manipulations	T_f		T_{fo}			P	
	a	b	c	d	e	f	g
I	-25,563	-25,563	-25,298	-25,302	-25,268	99,60	99,61
					-25,262		
					-25,253		
II	-25,602	-25,605	-25,325	-25,323	-25,305	99,54	99,60
					-25,292		
					-25,279		

a et c : méthode analytique

b et d : méthode utilisant la transformée linéaire de la courbe

e : par la formule (22)

f : par l'abaissement cryoscopique

g : par la formule 30

Ne disposant pas de matériel calorimétrique permettant d'atteindre ΔC_{po} , nous n'avons tenu compte, dans le calcul de la pureté, que de A. Le tableau X fournit des valeurs de B pour un certain nombre de corps à structure voisine de celui étudié. Il prouve que cette simplification n'entraîne pas d'erreur importante.

Tableau X

Substance	B degré ⁻¹	Substance	B degré ⁻¹
Benzène	0,0033	Thiophène	0,0013
Toluène	0,0026	α Thiophénol	0,0033
Ethyl benzène	0,0033	Ethanethiol	0,0040
Pyridine	0,0026	Méthanethiol	0,0034

La concordance entre les différentes valeurs de T_{fo} obtenues par extrapolation des courbes de cristallisation est assez bonne ; néanmoins, elle est très inférieure à celle que l'on avait dans le cas de la pyridine.

Cette dispersion est due en majeure partie à la vitesse trop faible de remontée de la température après la fin de la surfusion. La température d'équilibre s'établit trop lentement, la partie de la courbe exploitable est trop courte et surtout trop éloignée de Z_f

Remarquons que, comme précédemment, c'est la méthode - e - (Tableau IX) qui donne les résultats les plus dispersés.

Comme il est de règle, les courbes de fusion ne nous ont pas donné des résultats aussi bons que les courbes de cristallisation.

Pour le (Pyridyl - 2') 2 - Ethanethiol nous avons adopté pour T_{fo} et ΔH_{fo} les valeurs suivantes :

(PYRIDYL - 2') 2 - ETHANETHIOL $T_{fo} = -25, 30^{\circ}\text{C}$ $A = 0,0155 \text{ degré}^{-1}$

La méthode de SKAU appliquée à nos produits a donné des valeurs de la pureté aussi groupées que celles obtenues par la même technique sur des produits connus. Sur les quatre échantillons étudiés (figure 11) un seul, dont la pureté s'est révélée être de 99,85%, n'avait pas été analysé par la méthode de ROSSINI. D'un essai à l'autre les courbes de chauffages de l'enceinte varient légèrement, mais nos résultats n'en subissent aucune répercussion car seule la courbe différentielle est utilisée au cours des calculs. Elle est indépendante des programmes de chauffage de l'enceinte.

Tableau XI
(Pyridyl-2') 2 - Ethanethiol

Echantillons	SKAU	T_f ROSSINI	ROSSINI (§)
I	99,60	- 25,583	99,56
II	99,15	- 25,893	99,08
III	98,50	- 26,20	98,60

§ calculé par l'abaissement cryoscopique en prenant $T_{fo} = -25^{\circ} 30$

En général les valeurs de T_{fo} obtenus par la méthode de SKAU ne sont pas satisfaisantes. Elles sont d'autant plus élevées que la pureté de l'échantillon est plus faible.

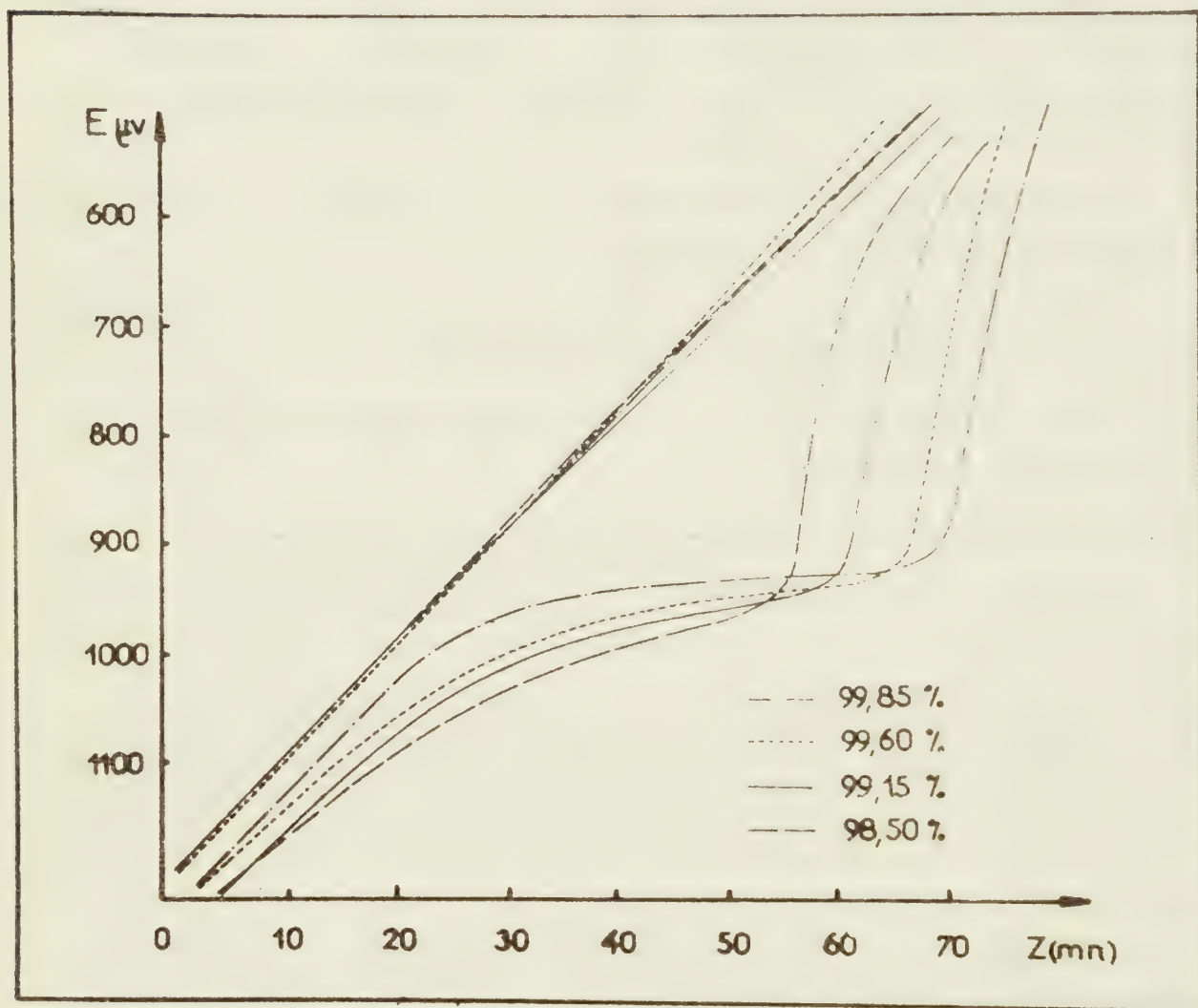


Figure 11 - Courbe de SKAU sur différents échantillons de (Pyridyl - 2') 2 Ethanethiol.

II. 3. 3. - ETUDE THERMOMETRIQUE DU (PYRIDYL - 2') METHANETHIOL

L'application de la technique de ROSSINI à ce dérivé s'est avérée plus délicate, les difficultés provenant principalement de son mode de cristallisation.

En effet, non seulement l'équilibre thermique est long à se rétablir après la fin de la surfusion, non seulement l'agitation est rendue difficile par la viscosité importante de ce thiol aux températures inférieures à 0 °C, mais encore celle-ci est-elle arrêtée prématurément, par la grosseur excessive des cristaux formés.

Nous avons éliminé ces difficultés :

- en utilisant des agitateurs à simple hélice de façon à réduire leur volume.
- en augmentant la vitesse de refroidissement jusqu'à la valeur de un degré par minute de façon à obtenir des cristaux plus petits.
- en ensemençant immédiatement après le passage de la température en dessous de T_f .

Dans ces conditions, nous avons pu obtenir, avec beaucoup de difficultés, des résultats assez concordants ainsi qu'en témoigne le tableau XII.

Tableau XII

Echantillon	T_f	T_{fo}		P
	a	b	e	f
I	- 24,130	- 23,862	-23,916 -23,932 -23,961	99,55 %
II	- 24,133	- 23,881	-23,929 -23,946 -23,983	99,57 %

Les lettres ont la même signification que dans le tableau IX. Comme pour le (Pyridyl - 2') 2 - Ethanethiol, nous n'avons tenu compte que de A dans le calcul de P.

PYRIDYL - 2') METHANETHIOL	$T_{fo} = -23,90 \text{ °C}$	$A = 0,0170 \text{ degré}^{-1}$
----------------------------	------------------------------	---------------------------------

II. 3. 4. - METHODE DE SKAU ET MONOTROPISME DU (PYRIDYL-2') METHANETHIOL

Les difficultés rencontrées au cours de la détermination de la pureté du (Pyridyl 2') Méthanethiol par la méthode de ROSSINI nous ont conduit à adopter de préférence celle de SKAU. Comme nous l'avons signalé ce sont surtout des difficultés d'agitation qui ne permettent pas d'obtenir un bon équilibre thermique. La méthode de SKAU ne nécessite pas d'agitation et élimine ce problème. Les résultats donnés dans le tableau XIII prouvent qu'elle peut conduire à une valeur très exacte du degré de pureté.

Tableau XIII

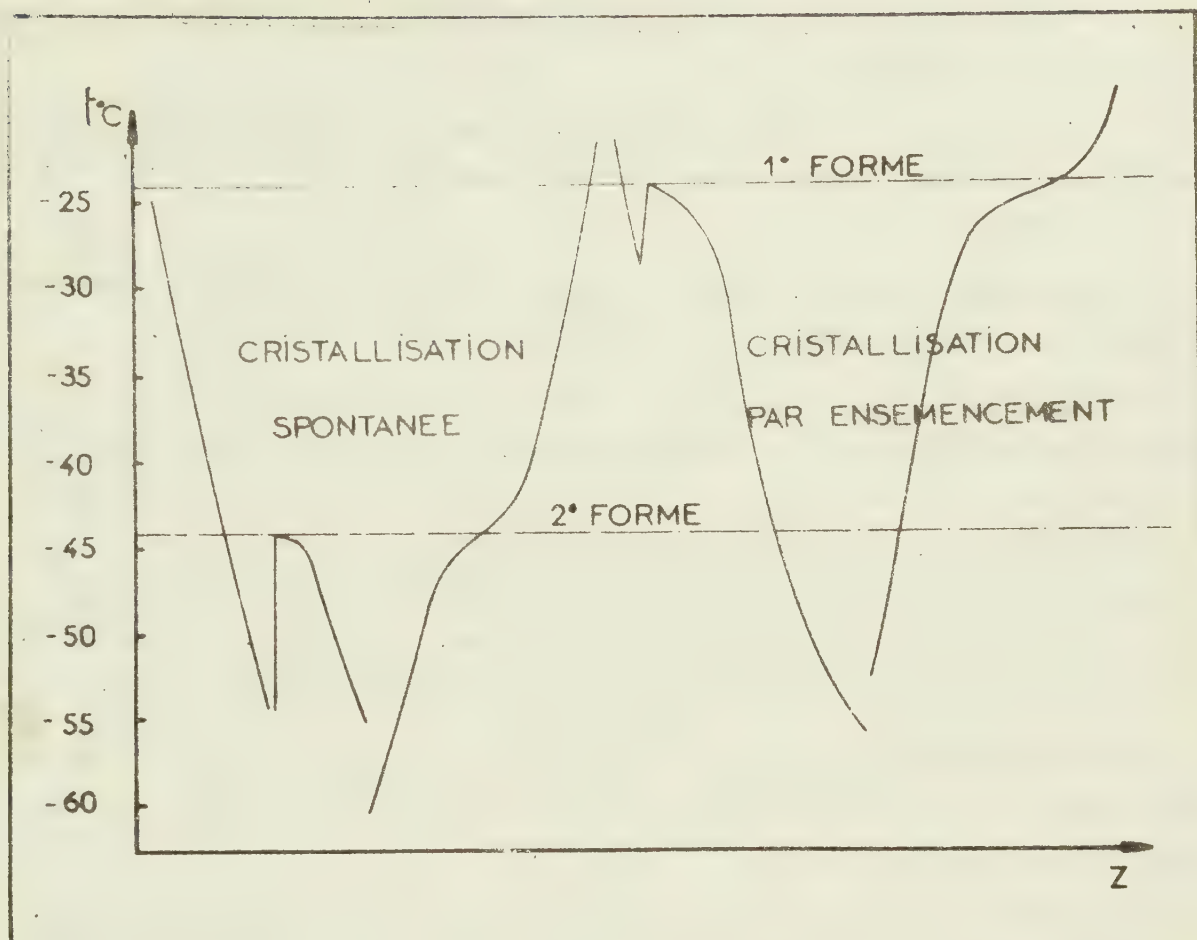
Echantillon	SKAU	T _f ROSSINI	ROSSINI %
I	99,55	- 24,123	99,62
II	99,65	- 24,071	99,71

(%) calculé par l'abaissement cryoscopique en prenant T_{fo} = -23°90.

C'est tout à fait fortuitement que cette technique nous a, en outre, permis de mettre en évidence deux formes du (Pyridyl 2') Méthanethiol (figure 12).

Systématiquement, les mêmes échantillons de ce produit présentaient un point de fusion voisin de - 44 °C quand on les étudiait par la technique de SKAU et de - 24 °C quand on les étudiait par la technique de ROSSINI. Après avoir pris les précautions d'usage dans de tels cas (multiplication des préparations du produit, vérification de l'indice de réfraction, de l'analyse élémentaire et de certaines réactions spécifiques) nous avons dû admettre que dans les deux cas les produits étaient bien identiques, mais que nous étions sans doute en présence de deux formes distinctes. Le cryostat de ROSSINI, vraisemblablement contaminé par des germes fondant à - 24 °C, ne permettait pas d'obtenir l'autre forme.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons réalisé un second cryostat et utilisé un autre thermomètre à résistance de platine pour éviter toute contamination.



- Figure 12 -

En travaillant dans ce nouvel appareil de ROSSINI avec les programmes thermiques de la technique de SKAU, nous avons retrouvé le point de fusion de - 44 °C aussi bien par refroidissement que par réchauffement.

Le produit étant réchauffé jusqu'à - 30 °C etensemencé par des cristaux de la forme fondant à - 24 °C, nous avons obtenu un nouvel équilibre liquide - solide à cette température. Après cette opération il ne nous a plus été possible de réobtenir la forme "basse température". Ces expériences prouvent de façon certaine l'existence de deux formes monotropes pour le (Pyridyl - 2') Méthanethiol.

II. 3. 5. - RECTIFICATION ET CONSERVATION DES (PYRIDYL-2') METHANE ET 2 - ETHANETHIOL

A l'aide des techniques précédentes, il nous a alors été très facile de contrôler l'efficacité des rectifications subies par les (Pyridyl -2') méthane et 2 - éthanethiol.

D'une manière générale, ces deux thiols se comportent de façon identique aussi bien en ce qui concerne leur purification que leur conservation.

En soumettant ces produits à une série de distillations sous vide, à des pressions inférieures à 1 millimètre de mercure, le gaz résiduel étant l'azote, et en analysant les produits après chaque rectification par cryoscopie (principalement SKAU), il apparaît très clairement qu'à l'aide de notre appareillage courant (colonne vigreux de 30 cm de hauteur utile) il est inutile d'aller au-delà de trois rectifications successives. Le produit, à environ 99,8% ne subit plus alors que des améliorations infimes de son degré de pureté.

Celui-ci (99,8) du reste est très suffisant pour les études physico-chimiques que nous avons entreprises, et nous nous sommes limités, tout au cours de ce travail à ce processus de rectification.

Les produits ainsi rectifiés, stockés selon le procédé déjà décrit (I. 3) se conservent très bien. Le même échantillon, testé à deux mois d'intervalle, a présenté rigoureusement le même degré de pureté. Ceci exige, bien entendu un remplissage et un scellement très soignés des ampoules.

II. 4. - ETUDE CINETIQUE DES STABILITES DES SOLUTIONS AQUEUSES DE THIOL

Cette étude a été nécessaire pour nos travaux potentiométrique et spectrophotométrique décrits dans les chapitres IV et V.

Ces techniques exigent naturellement l'emploi de solutions aqueuses des thiols, et la durée de certaines manipulations qu'elles entraînent, pose inévi-

tablement le problème de leurs conservations.

Afin de suivre l'évolution de ces solutions nous avons adopté le dosage iodométrique classique des thiols (65 - 63)

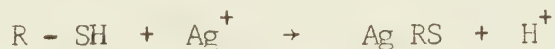
II. 4. 1. - DOSAGE DES THIOLS

. Pour le (Pyridyl - 2') Thiol, l'addition d'iode provoque la formation de disulfure insoluble, qui précipite au cours du dosage et fausse les résultats. On élimine cet inconvénient en ajoutant à la solution 20% d'alcool éthylique. Le dosage peut alors se faire aussi bien de façon directe que par retour.

. Pour le (Pyridyl - 2') Méthanethiol, les dosages par retour, en présence ou non d'alcool, d'ions H^+ ou OH^- donnent des résultats aberrants. Il est tout de même possible d'obtenir de très bonnes déterminations si on prend la précaution d'ajouter très lentement l'iode en solution N/10.

. Pour le (Pyridyl - 2') Ethanethiol nous n'avons pas pu obtenir de résultats concordants, que ce soit par dosage direct ou indirect, même avec de l'iode N/100. Il est par contre possible de suivre de façon assez précise l'évolution de ces solutions par titrage potentiométrique en présence d'argent (I).

La réaction se fait suivant le schéma :



Il y a longtemps que l'on utilise le mercaptide d'argent, très stable, pour le dosage des thiols, en particulier dans les produits pétroliers (131) ; au cours de ces dosages la concentration en ions $Ag(1)$ est généralement suivie à l'aide d'une électrode d'argent.

Or il se trouve que la stabilité ionique du mercaptide d'argent est assez grande pour que sa précipitation soit totale malgré la libération de H^+ dans la solution. Nous nous retrouvons donc dans le cas du dosage d'un acide fort, un proton étant libéré par molécule de thiol transformé en mercaptide (cf chapitre VI). Il suffit alors simplement d'ajouter à la solution de thiol un léger excès de nitrate d'argent et de doser ensuite par la soude.

Nous avons adopté le mode opératoire suivant :

- A 10^{-3} M de thiol en solution dans 100 ml d'eau, on ajoute une quantité de nitrate d'argent en excès de 10% par rapport à la quantité stoechiométrique (celle-ci étant évaluée par un premier dosage rapide). On dose par la soude sous atmosphère d'azote, à l'aide d'une micro burette, le pH de la solution étant suivi à l'aide d'une électrode de verre.

Nous avons ainsi montré que la conservation des solutions de (Pyridyl-2') thiol dans l'eau est parfaite dans des conditions normales de température et d'éclairage. On ne peut mettre en évidence au bout de 70 heures aucune trace d'oxydation. En présence d'une source intense de rayons ultra-violet (lampe à vapeur de mercure) la décomposition peut atteindre 1 à 2% au bout de 5 heures d'exposition.

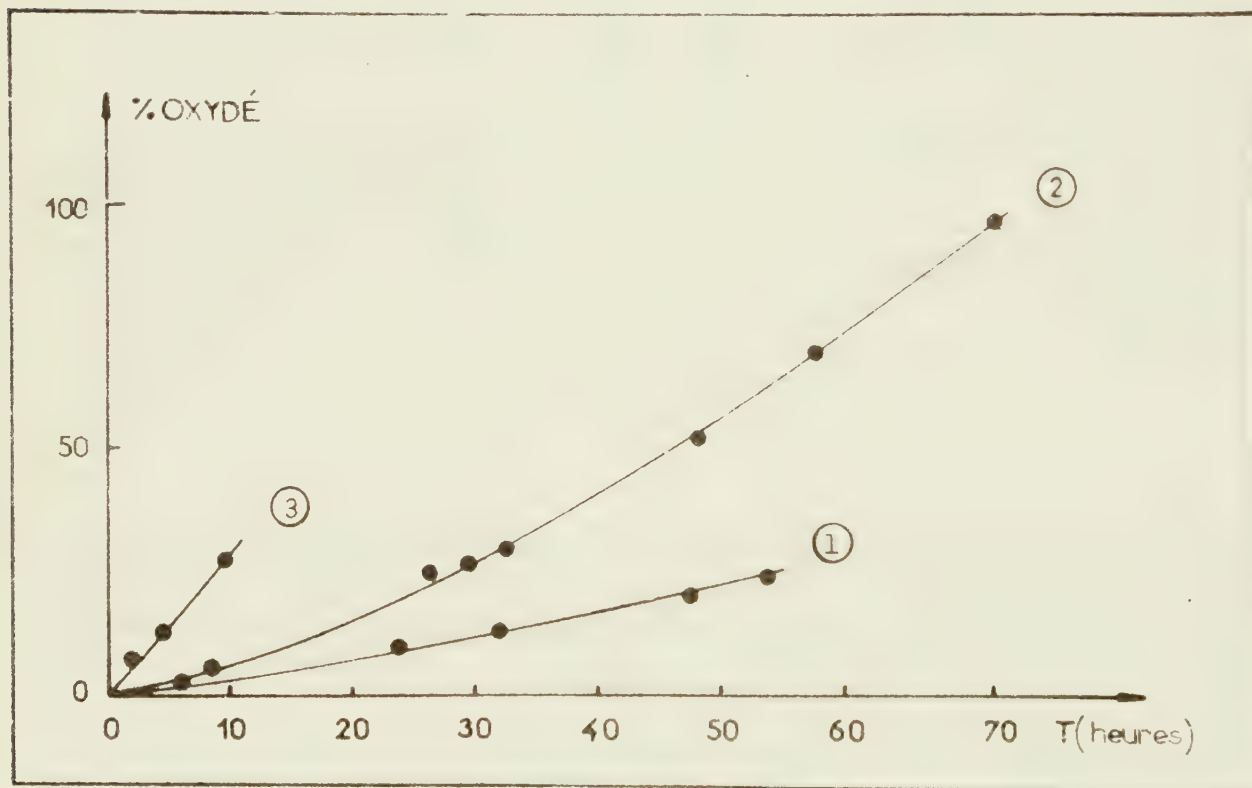


Figure 13 oxydation des solutions de thiols - Courbes d'oxydation d'une solution (Pyridyl-2') méthanthiol en fonction du temps - ① en solution désaérée - ② dans de l'eau distillée ordinaire - ③ en présence de lumière ultra-violette.

Les deux composés à chaîne latérale s'oxydent beaucoup plus rapidement. Les courbes de la figure (13) ont été obtenues en dosant des échantillons prélevés à des intervalles donnés sur une même solution mère. Ceci nécessite l'ouverture fréquente du flacon qui la contient, comme c'est le cas au cours d'une utilisation normale. On peut constater l'énorme influence de l'eau désaérée ainsi que l'action photochimique considérable de la lumière.

Par contre une solution préparée à partir d'eau désaérée, et maintenue bouchée sous atmosphère d'azote, se conserve de façon plus satisfaisante. Une telle solution ne présente qu'environ 1 à 2% d'oxydation au bout de 24 heures.

Enfin, la conservation d'une solution préparée à partir d'eau désaérée, dans une boîte à gant sous atmosphère d'azote est parfaite. Compte tenu de la sensibilité de la méthode de dosage, on ne constate aucune trace d'oxydation au bout de 6 jours de conservation à l'abri de la lumière.

CHAPITRE III

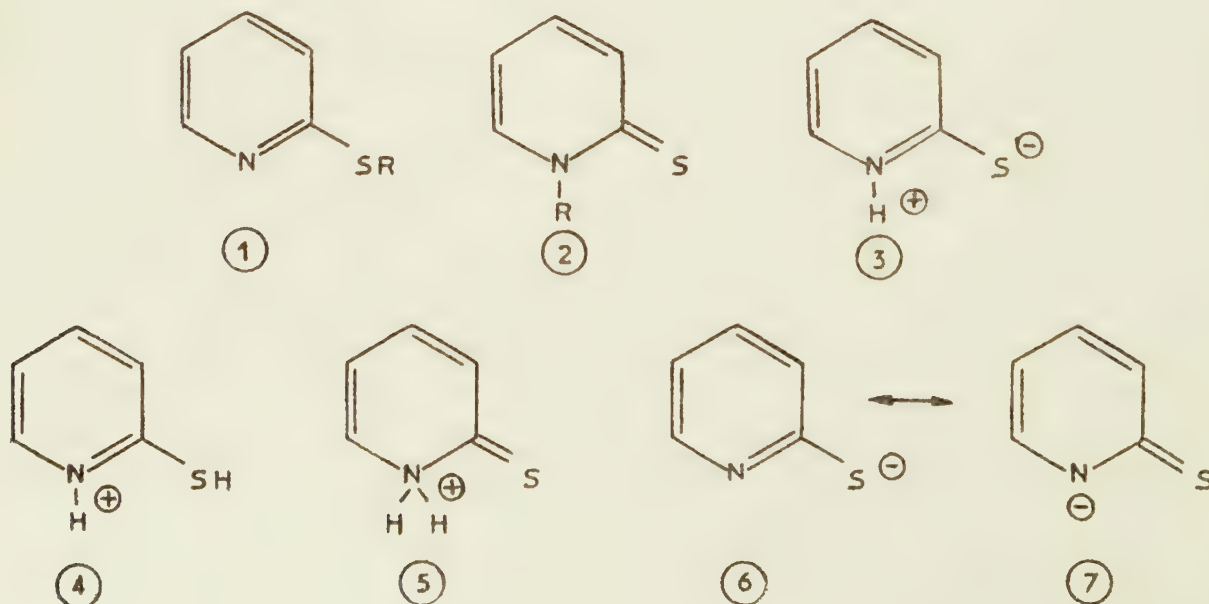
ETUDE STRUCTURALE DU (PYRIDYL - 2') THIOL

III. 1. - INTRODUCTION

Si la structure de la molécule à l'état neutre ou protoné des (Pyridyl-2') Méthanethiol et 2-Ethanethiol ne présente aucune ambiguïté, car dans un cas comme dans l'autre l'atome de soufre de ces deux composés est nécessairement engagé dans un groupement mercaptan, il en est par contre tout autrement pour le (Pyridyl-2') Thiol.

L'existence de dérivés alcoylés respectivement sur le soufre et sur l'azote (Tableau XIV, (1) et (2)) permet d'envisager, en effet, plusieurs formes moléculaires possibles pour ce composé. La forme (1) (avec $R = H$), ou "THIOL", dans laquelle l'atome de soufre, comme pour les deux composés à chaîne latérale, cités plus haut, est sous forme de mercaptan. La forme (2) (avec $R = H$), ou "THIONE", dans laquelle l'atome de soufre est lié au noyau hydrocarboné par une double liaison, et dans laquelle le noyau pyridinique est lui-même remplacé par un système de doubles liaisons conjuguées. La forme (3) enfin, ou "ZWITTERION" qui peut se rencontrer en solution aqueuse au point isoélectrique

Tableau XIV



A l'état protoné, il est alors également logique, d'hésiter entre les configurations (4) et (5) directement dérivées des formes (1) et (2).

Seule la forme anionique, en définitive, ne pose pas de problème structural, puisqu'elle ne possède plus de proton mobile. Encore peut-on prévoir une mésomerie entre deux formes identiques au niveau moléculaire, les formes (6) et (7).

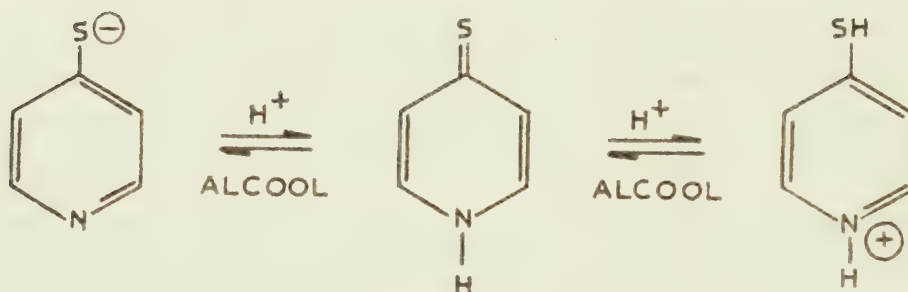
Que les schémas (1) et (2) d'une part, (4) et (5) d'autre part, correspondent ou non à l'existence réelle d'un équilibre tautomérique entre les espèces correspondantes, il est de toute façon capital de déterminer la nature du groupement chimique sous lequel se présente l'atome de soufre de ce composé.

III. 2. - TRAVAUX ANTERIEURS

Sans qu'ils aient pour cela fourni de conclusions positives à l'issue de leur étude sur les (Quinolyl - 2' et 4') Thiol *, HANNAN, LIEBLICH et RENFREW (50) sont cependant parmi les premiers à s'être intéressés en 1949 à un éventuel équilibre " THIOL - THIONE ". Il faut attendre encore deux ans, pour qu'un premier schéma d'ionisation, relatif au (Pyridyl-4') Thiol en solution alcoolique, soit proposé par I.G. ROSS (108) à l'aide de résultats de spectroscopie ultra-violette analogues à ceux que SPECKER et GAWROSCH (119) avaient obtenus sur l'Hydroxy-4 Pyridine.

*NOTE - Nous emploierons toujours le terme thiol dans la nomenclature de nos produits, que ceux-ci soient effectivement sous forme "thiol" ou sous forme "thione".

Tableau XV



S'appuyant sur l'analogie que présente dans un solvant non polaire le spectre ultra-violet du (Pyridyl-4') Thiol avec celui de son dérivé S - méthylé, cet auteur conclut que ce composé se trouve dans un tel milieu sous forme "THIOL".

J. RENAULT (104 - 105 - 106) un peu plus tard, par des considérations de réactivité chimique, constate que les thiopyridines ont un caractère les apparentant nettement aux thioamides. Cependant par action du diazométhane, il réussit à mettre en évidence les formes (1) et (2), la forme "thiol" étant en proportion nettement plus importante que la forme "thione". La spectrographie infra-rouge ne lui permet pas cependant de trancher la question car il ne peut caractériser par cette technique ni la bande SH, ni la bande C = S qu'il recherche du reste vers 6 à 7 μ .

En 1953, R. PENFOLD (95) établit par diffraction X que le (Pyridyl-2') thiol existe sous forme "thione" à l'état solide, les molécules étant associées deux à deux par liaison hydrogène.

Lorsqu'en 1958, JONES et KATRITZKY (58) font paraître leur étude potentiométrique et spectroscopique ultra-violette sur les (Pyridyl-2' et 4') Thiol, rien n'a encore été publié sur la structure de ces corps en solution aqueuse, ni sur leurs constantes de dissociation. Alors que de très nombreux travaux sur les dérivés aminés (5 - 1) et hydroxylés (2 - 84 - 85 - 86 - 114) permettaient déjà d'affirmer que les amino-pyridines existent principalement sous forme "aminée" et les hydroxy -pyridines sous forme "one"

en équilibre avec la forme "Zwitterion", aucun chercheur ne s'était penché sur l'équilibre "thiol-thione" en solution aqueuse.

Pour étudier ce problème JONES et KATRITZKY utilisent la méthode classique d'investigation des équilibres tautomériques qui consiste à comparer les spectres ultra-violets et les constantes de dissociation des (Pyridyl-2' et 4') thiol avec ceux de leurs dérivés N et S alcoylés. Ces auteurs établissent ainsi, qu'en solution aqueuse, les deux composés existent principalement sous forme "thione" et ils fournissent même la valeur du rapport :

$$K = \frac{(\text{THIONE})}{(\text{THIOL})} = 10^{4,5}$$
 pour le dérivé ortho. Le problème posé par les formes ionisées n'est par contre qu'à peine effleuré.

L'année suivante, A. ALBERT et G.B. BARLIN (3) dans un mémoire consacré à une étude analogue, mais portant sur un plus grand nombre de dérivés soufrés de la pyridine, de la quindoléine et de l'isoquinoléine, aboutissent aux mêmes conclusions. Comme HANNAN et Coll. (50) et JONES et Coll. (58), ils notent un déplacement hypsochromique des maxima d'absorption quand on passe du point isoelectrique au milieu basique, puis au milieu acide ; déplacement qui serait caractéristique de la forme "thione". Ces auteurs donnent pour la constante K une valeur légèrement différente et égale à 49 000.

En 1960 apparaissent enfin les premières études infra-rouge et RAMAN sur ces produits A.R. KATRITZKY et R.A. JONES (59) comparent les spectres à l'état solide (NUJOL) et dissout (CHCl_3) de 16 hydroxy et thiopyridine. Ils remarquent la très intense et très large absorption à 2900 cm^{-1} provoquée par les associations moléculaires du (Pyridyl-2') thiol déjà signalées par PENFOLD (95). Cette absorption avait fait du reste, la même année, l'objet d'une étude de L.J. BELLAMY et P.E. ROGASCH (19) qui entendaient vérifier une hypothèse de CANNON (27) sur l'origine du déplacement et de l'élargissement des bandes ν_{XH} d'étirement, provenant de l'apparition de liaisons hydrogène. BELLAMY et Coll. considèrent que la fréquence du maximum d'absorption (2885 cm^{-1}) traduit la présence de liaisons hydrogène d'une exceptionnelle intensité.

KATRITZKY et JONES (59) admettent que le groupement $\text{C} = \text{S}$ se manifeste sous forme d'une bande intense à $1112 - 1142 \text{ cm}^{-1}$ pour les dérivés ortho-substitués. Ce qui du reste était en bon accord avec les résultats de SPINNER (121)

en 1958 et de RAO et VENKATARAGHAVAN (100 - 101) en 1962 et 1964. BELLAMY (16-17) se montrera plus prudent en ce qui concerne l'identification de cette bande car la méthode des solvants qui seule permettrait ici de lever l'incertitude se révèle inapplicable à un composé existant sous forme de dimère.

A la même époque E. SPINNER (122) à la suite d'une très longue étude infra-rouge et RAMAN (4 - 123 -124) sur les dérivés hydroxylés de la pyridine et de la Pyrimidine, de leurs chlorhydrates et sels alcalins en solution aqueuse et à l'état solide, montre lui aussi que le (Pyridyl-2') thiol existe sous forme "thione" à l'état solide et en solution dans les solvants organiques.

Tous les composés α et γ soufrés étudiés, sauf le (Quinolyl-4') thiol, de même que leurs dérivés N - alcoylés, présentent une forte absorption vers $1600-1630\text{ cm}^{-1}$. Selon l'auteur, celle-ci serait caractéristique de la vibration d'étiement $\text{C}=\text{C} / \text{C}=\text{N}$ qui ne fait pas partie d'un noyau pyridinique, comme c'est le cas pour le (Pyridyl-2') thiol. Dans les composés pyridiniques les bandes correspondantes apparaîtraient à une fréquence beaucoup plus basse. SPINNER montre en outre que ces mêmes dérivés α et γ soufrés absorbent vers $1090 - 1180\text{ cm}^{-1}$. Comme les auteurs précédents il attribue cette bande au groupement $\text{C}=\text{S}$.

Dans la zone des 3000 cm^{-1} , par contre, SPINNER ne note qu'une faible absorption pour le (Pyridyl-2') thiol (à $3160 - 3190\text{ cm}^{-1}$) qu'il attribue à la vibration NH sans déceler la moindre trace d'association moléculaire.

Cet auteur n'a malheureusement pas étendu son étude aux chlorhydrates et aux sels alcalins, ni aux solutions aqueuses. Il a renoncé (125) à étudier le chlorhydrate de (Pyridyl-2') thiol, car d'une part celui-ci est instable à l'état solide (propriété déjà signalée par RENAULT (104 - 105)), et que d'autre part le dérivé S - méthylé présente une bande malencontreuse située à 1126 cm^{-1} qui tombe dans le domaine attribué par lui au groupement $\text{C}=\text{S}$.

Se retournant vers le chlorhydrate de (Pyridyl-4') thiol stable à l'état solide, il établit par contre facilement que sa protonation a lieu sur l'atome de soufre.

Cette protonation, du reste, est le point le plus discuté de ces études tautomériques. C'est ainsi que SPINNER (123) et SENSI et GALLO (114) par infra-rouge aboutissent à des conclusions totalement opposées à celles qu'obtiennent

BELL et Coll. (15) par la même technique, et KATRITZKY et Coll. (60 - 61) par Résonance Magnétique Nucléaire. Les premiers auteurs montrent que pour l'Hydroxy-2 Pyridine, la protonation aboutit à une structure analogue à la forme (5) du tableau XIV en s'appuyant pour cela sur l'existence, dans le spectre du chlorhydrate, d'une bande à 1640 cm^{-1} qu'ils attribuent au groupement $\text{C} = \text{O}$, alors qu'il s'agit selon toute vraisemblance d'une bande du noyau pyridinique.

C'est du reste ce qui a poussé KATRITZKY à étudier ce problème par R.M.N., ce qui lui permet d'établir clairement que la protonation se fait au contraire sur l'atome d'oxygène (tableau XIV - 4)

En conclusion, on constate que si l'unanimité s'est faite pour admettre que le (Pyridyl-2') thiol à l'état neutre existe principalement sous forme thione dans tous les milieux où il a été étudié, par contre la structure des formes chargées a été complètement négligée. De plus, à notre sens, une grave lacune subsiste dans cette analyse structurale puisqu'aucune étude infra-rouge n'a été faite sur les solutions aqueuses de ce produit.

Les seules données que nous ayons dans ce domaine, reposent sur des considérations potentiométriques ou de spectroscopie ultra-violette (58 - 3), c'est à dire sur des techniques qui ne sont pas, comme la spectroscopie infra-rouge, directement liées à la structure des groupes fonctionnels.

Notre étude a pour objet de lever l'incertitude existant sur la structure de ce produit dans un milieu ionisant tel que l'eau et à différents pH. Afin de la rendre plus complète et de posséder une vue plus globale du problème nous avons également travaillé en solution organique ainsi que sur les produits à l'état pur.

Procédant par analogie nous avons été conduit à tracer les spectres d'un certain nombre de composés de référence, tels que les dérivés N et S méthylés du (Pyridyl-2') thiol, l' α Picoline, ainsi que les (Pyridyl-2') méthane-thiol et 2 - éthanethiol, qui, comme nous l'avons déjà dit, se comportent comme des produits pyridiniques. Tous ces composés ont été étudiés à l'état moléculaire, sous forme de chlorhydrate en solution aqueuse et éventuellement, sous forme de sels alcalins, également en solution aqueuse.

III. 3. - PARTIE EXPERIMENTALE

III. 3. 1. - APPAREILLAGE

Nous disposons d'un spectrographe enregistreur à double faisceau LEITZ, équipé du réseau II, dont le pouvoir séparateur est de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ à 4μ ($12\ 500$ en $\lambda/\Delta\lambda$) et qui permet de travailler de 2 à 9μ environ. Les spectres sont enregistrés à une vitesse de $4,8$ minutes par micron : un micron étant représenté par 6 centimètres sur le papier d'enregistrement. De 2 à $3,75 \mu$ (filtre au Germanium) nous employons une fente de $0,25 - 0,30$ millimètre, et au-dessus de $3,75 \mu$ (filtre à l'arseniure d'Indium) une ouverture allant de $0,3$ à 2 millimètres suivant la réponse de l'appareil. Un jeu de grilles compensatrices LEITZ permet de tracer les spectres, même avec des solutions ou des pastilles très absorbantes.

Pour étudier l'état solide, nous avons utilisé la technique des pastilles de KBr (produit spécial de MERCK). Elles sont préparées selon la technique classique. Les solutions organiques sont étudiées dans des cuves à fenêtres NaCl sous une épaisseur variant selon leur concentration. Les solvants utilisés sont principalement le tétrachlorure de carbone et le diméthyl sulfoxyde, qui présentent des "fenêtres" complémentaires très avantageuses dans ce domaine spectral. Le très grand pouvoir solvant du D.M. SO permet de travailler sur des solutions suffisamment concentrées sous forme de films entre deux fenêtres de NaCl.

Les solutions aqueuses sont également étudiées sous forme de films, à l'aide de fenêtres en CaF_2 utilisables jusqu'à 9μ même avec des solutions fortement concentrées en ions H^+ ou OH^- . Nous avons pu de cette façon, étudier les chlorhydrates et sels alcalins en solution dans l'eau.

La forte absorption dans l'eau légère à 3 et 6μ nous a conduit, pour compléter les spectres obtenus dans ce milieu, à utiliser l'eau lourde, et parallèlement, l'acide chlorodéutérique et la soude lourde (NaOD).

Etant donné la faible solubilité de certains produits dans l'eau et les solvants organiques nous avons parfois utilisé des solutions saturées à 45 - 50 °C. Ce fut le cas, en particulier, pour le (Pyridyl-2') thiol et les (Pyridyl-2') méthane et 2-éthanethiol dans l'eau et l'eau lourde. Le remplissage des cellules est alors effectué dans une étuve préalablement réglée à cette température. La rapidité du tracé et la température ambiante assez élevée régnant dans le spectrographe, permettent d'éviter une reprecipitation des produits sans avoir recours à un dispositif thermostatique spécial.

III. 3. 2. - PRODUITS

. Le dérivé N - méthylé du (Pyridyl-2') thiol a été préparé selon la méthode décrite par J. RENAULT (105), c'est à dire par sulfuration du dérivé oxygéné correspondant, par le pentasulfure de phosphore. Le dérivé oxygéné est lui-même obtenu selon la technique de RATH (103) par action du sulfate de méthyle sur la solution méthylique du sel alcalin de l'hydroxy-2 Pyridine.

Le dérivé N-méthylé n'a pas pu être purifié par recristallisation dans le benzène, comme le (Pyridyl-2') thiol lui même : nous avons dû avoir recours à une distillation sous vide, suivie de deux recristallisations dans l'alcool éthylique. On obtient ainsi un produit jaune vif bien cristallisé.

Analyse C_6H_7NS	Calc %	C 57,56	N 11,18	H 5,63
	Tr %	57,67	11,04	5,64

F = 88 - 89 °C (tube scellé)

Eb_{2-3} = 140 °C

. Le dérivé S - méthylé du (Pyridyl-2') thiol est préparé selon la technique décrite par RENAULT (106), par action de l'iodure de méthyle sur le (Pyridyl-2') thiol en milieu alcalin. On obtient un liquide incolore à odeur soufrée désagréable.

Analyse C_6H_7NS	Calc %	C 57,56	N 11,18	H 5,63
	Tr %	57,85	11,30	5,56

$Eb_{0,6-0,7}$ = 38 - 40 °C Eb_2 46 °C Rdt : 80%

. L'eau lourde à 99,75% nous a été fournie par le C E.A. de SACLAY. Les solutions d'acide chlorodeutérique (6 N) et de soude lourde (2 N) sont préparées et conservées selon les techniques décrites par M. PARIS, G. THOMAS et J.C. MERLIN. (92)

III.4. - ANALYSE DES SPECTRES

Au cours de cette étude structurale nous avons évidemment utilisé, autant que cela nous a été possible, les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels : NH, ND et SH, qui ont l'avantage, lorsqu'elles peuvent être nettement identifiées, d'être des preuves tangibles de l'existence de tels groupements. Malgré le fort pouvoir de résolution de notre appareil dans la région où elles apparaissent, ces bandes ne nous ont malheureusement apporté que des résultats fragmentaires, et il nous a fallu renoncer à faire reposer sur elles seules l'ensemble de ce travail. L'intensité relativement faible des bandes NH et SH, jointe à une solubilité insuffisante de nos produits, font que celles-ci sont trop facilement masquées par les solvants pour être exploitées de façon systématique.

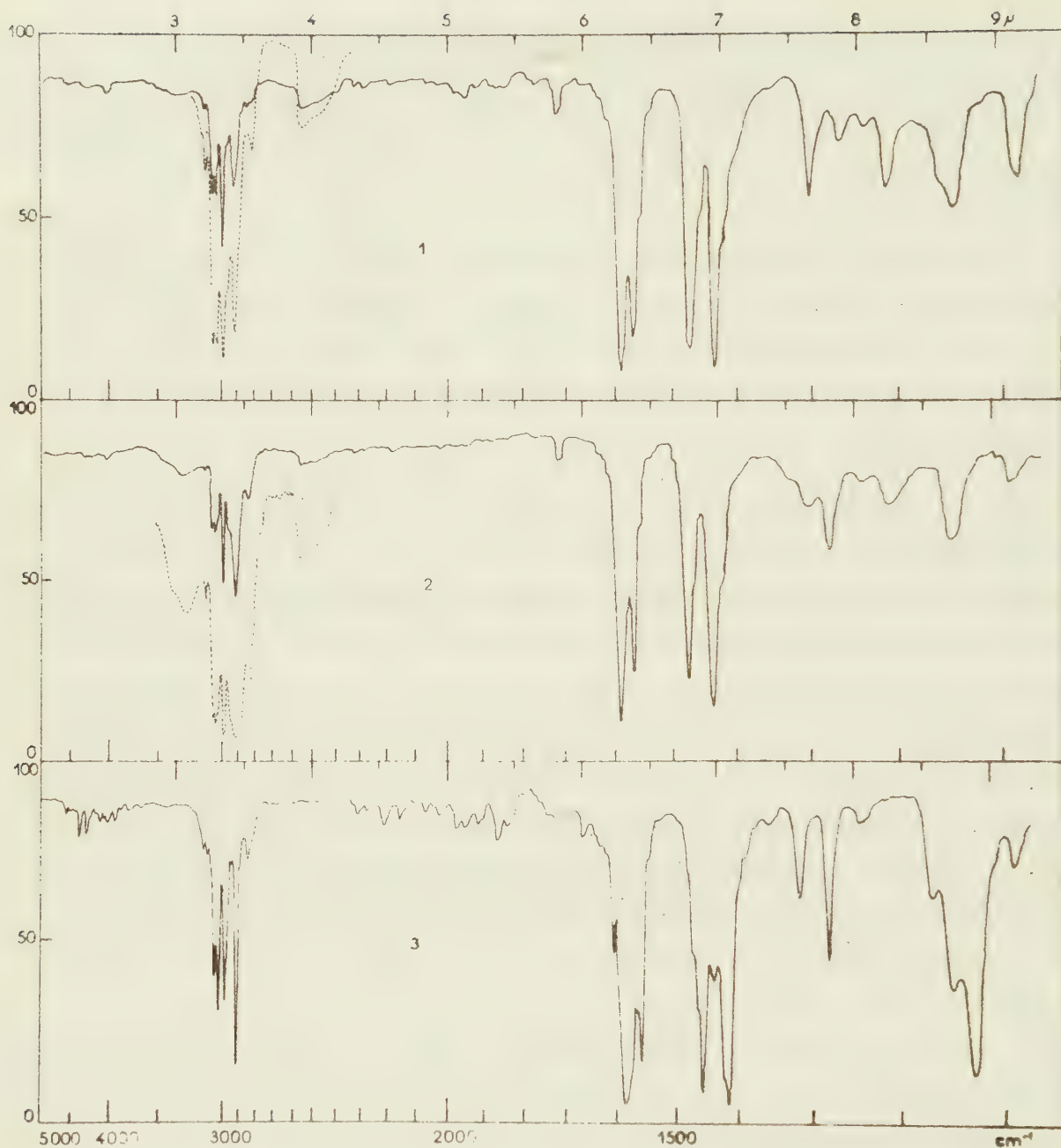
Ainsi, le groupement SH des deux composés soufrés à chaîne latérale n'apparaît, à 2545 cm^{-1} , que dans les spectres de ces produits à l'état liquide ou en solution saturée dans le tétrachlorure de carbone. Il est entièrement masqué dans l'eau légère ou l'eau lourde malgré les fenêtres complémentaires de ces deux solvants.

Les très nombreuses bandes situées vers 3000 cm^{-1} (vibrations CH du noyau) rendent d'autre part délicate l'interprétation des spectres dans cette région où devrait apparaître la bande NH libre. Les bandes NH et ND se sont avérées cependant précieuses pour l'étude du (Pyridyl-2') thiol à l'état solide et en solution organique.

Nous n'avons pas retenu comme preuve de structure les bandes à 1140-1110 cm^{-1} généralement admises comme caractérisant le groupement $\text{C} = \text{S}$, bien que ce critère eût été particulièrement précieux pour cette étude. Malgré la rigueur des travaux déjà cités qui ont permis de fixer la présence de la vibration $\text{C} = \text{S}$ dans cette région, nous avons été conduit à adopter cette attitude à cause de la malencontreuse et très forte absorption, déjà signalée par SPINNER (122 - 125), que présente le dérivé S - méthylé du (Pyridyl-2') thiol et que nous avons retrouvé sous forme d'une double bande 1126 - 1148 cm^{-1} . SPINNER (122) notait une différence considérable entre les coefficients d'absorption du dérivé S - méthylé à 1126 cm^{-1} ($\epsilon_{\text{max}} = 220$) et du (Pyridyl-2') thiol à 1144 cm^{-1} ($\epsilon_{\text{max}} = 525$). Nous n'avons pas, pour notre part, retrouvé dans nos spectres (Figure 14 (3) et 22 (3)) une telle différence d'intensité qui permettrait de distinguer, sans risque d'erreur, la bande $\text{C} = \text{S}$ d'une bande parasite. Dans les deux cas les bandes observées sont d'intensité comparable à celle des plus fortes bandes du noyau.

La partie principale de notre étude repose en fait sur les bandes caractéristiques du noyau hydrocarboné, qui se manifestent entre 1400 et 1700 cm^{-1} . Comme le montre le tableau XIV, aux différentes formes moléculaires envisagées, en milieu neutre ou acide, correspondent des noyaux très dissemblables. Il est donc logique d'attendre des renseignements intéressants des bandes de vibration de ces noyaux. D'autant plus que celles-ci présentent l'immense avantage d'être très intenses et ainsi d'apparaître nettement dans tous les milieux.

Les filiations que nous avons obtenues par ce procédé confirment tout à fait ce point de vue ; pour les corps ayant une structure du type (1), nous avons pris comme spectres caractéristiques ceux de l' α Picoline et du dérivé S - méthylé du (Pyridyl-2')Thiol (figure 15), tandis que leurs chlorhydrates et chlorodeutérates servent de tête de file pour les structures (4) hydrogénées ou deutériées (figures 16 et 17). Le dérivé N - méthylé du (Pyridyl-2') thiol caractérise la forme (2) (figure 19). Enfin, aux structures (5) doivent correspondre des spectres nettement différents de ceux que nous venons d'envisager.



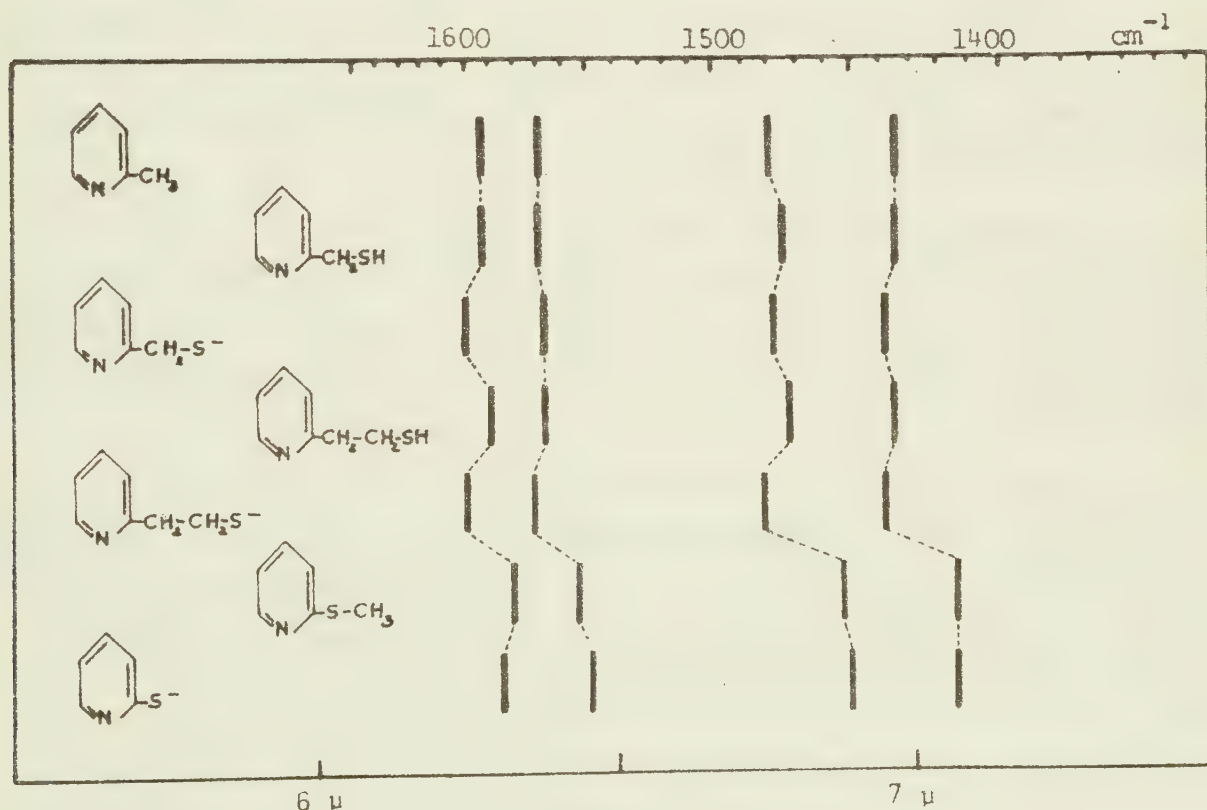
- Figure 14 -

Spectres du (Pyridyl-2') méthanethiol (1), du (Pyridyl-2') 2 - éthanethiol (2) et du dérivé S - méthylé du (Pyridyl-2') thiol (3) à l'état liquide et sous forme de film. En pointillés : spectres effectués sous une épaisseur renforcée du liquide afin de mettre en évidence la bande SH à 2545 cm^{-1}

III. 4. 1. - (PYRIDYL-2') METHANE ET 2-ETHANETHIOL

L'interprétation des spectres de ces deux composés (figure 14) ne présente aucune difficulté. A l'état liquide, comme à l'état de solution (CCl_4 - D.M. SO - H_2O - D_2O), leurs spectres sont rigoureusement identiques et présentent le caractère pyridinique attendu (figure 15), avec les bandes du noyau groupées deux à deux vers 1450 et 1580 cm^{-1} ($1435 - 1473 - 1567 - 1592 \text{ cm}^{-1}$) : ceci est corroboré par la bande SH de très faible intensité à 2545 cm^{-1}

Dans la région des 3000 cm^{-1} , on note une absorption normale de 2800 à 3070 cm^{-1} due aux CH du noyau. Ces bandes sont identiques à celles que présentent l' α Picoline et le dérivé S - méthylé du (Pyridyl - 2') thiol.



- Figure 15 -

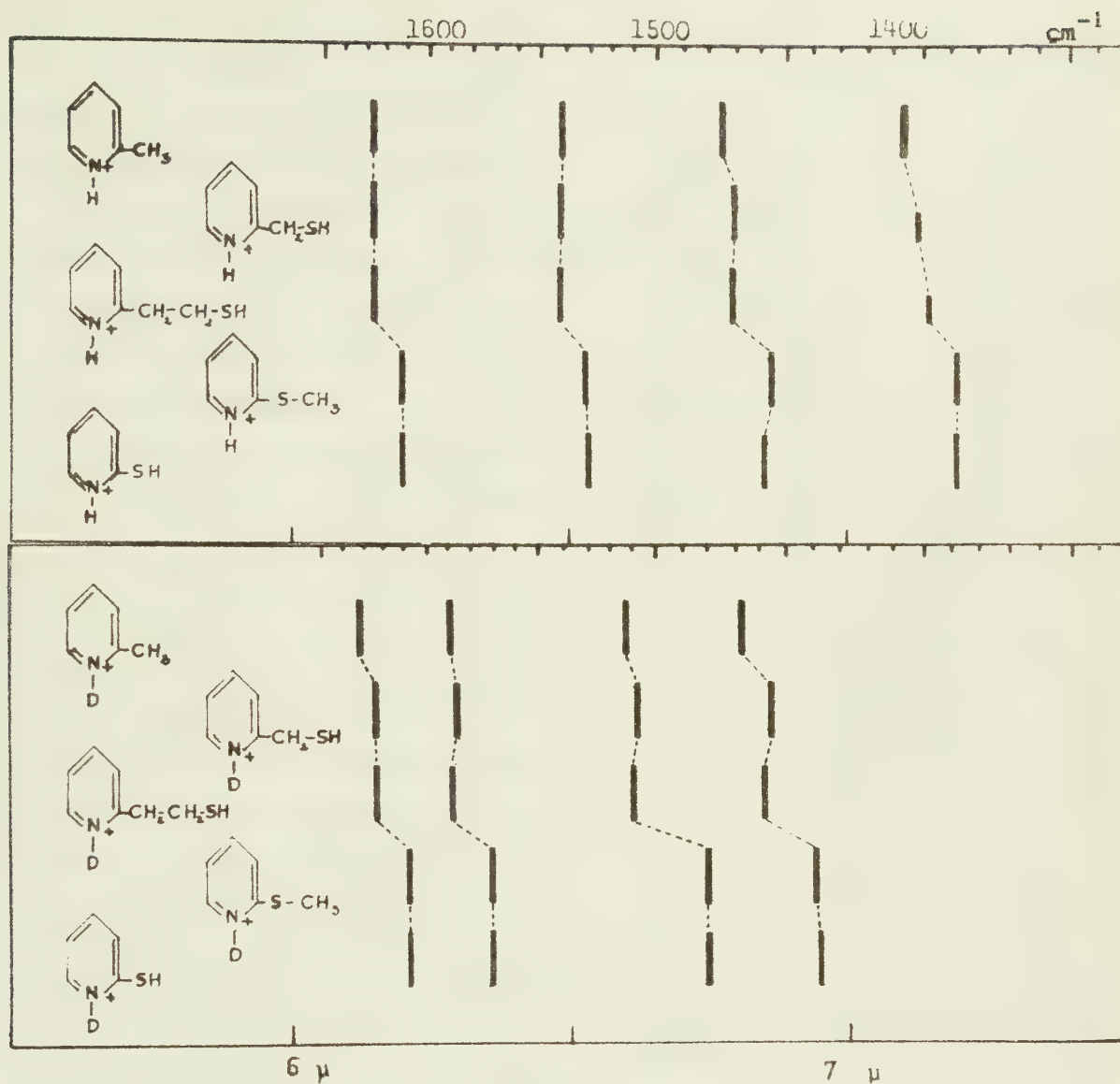
- Tableau XV -

	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
α PICOLINE	2841	2907	2941	2994	3049	3067
(PYRIDYL-2') METHANETHIOL	2817	2915	2940 ept	2985	3030	3059
(PYRIDYL-2') 2-ETHANETHIOL	2825	2916	2940 ept	2985	3040	3059
S-METHYL (PYRIDYL-2') THIOL	2833	2907		2976	3030	3049

L'allure de ces spectres ne laisse pas prévoir de liaisons intermoléculaires. Ni la dilution dans la proportion de 1 à 20 de la solution dans le tétrachlorure, ni l'élévation de température (jusqu'à 60 °C) ne provoquent le moindre déplacement des bandes du tableau XV.

En milieu NaOH ou NaOD (figure 15), aucune modification majeure des spectres n'est observée, si ce n'est un faible déplacement des bandes du noyau vers les faibles longueurs d'onde (de l'ordre de 2 à 8 cm^{-1}). La charge négative de la molécule résultant de la perte du proton, est donc portée naturellement par l'atome de soufre.

En milieu HCl et DCl concentrés les spectres sont encore purement du type pyridinique protoné et deutonné (figures 16 et 17). Les bandes du noyau pour le chlorhydrate, se présentent sous forme de 3 fortes bandes à 1626, 1541, et 1471 cm^{-1} et d'une bande plus faible à 1400 cm^{-1} , et pour le chlorodeutérate sous forme de 4 bandes intenses à 1626, 1589, 1511 et 1456 cm^{-1} .



- Figures 16 et 17 -

III. 4. 2. - (PYRIDYL-2') THIOL

III. 4. 2. 1. - ETAT SOLIDE ET SOLUTIONS ORGANIQUES

La figure(19) montre, aux effets de solvant près, la grande analogie qui existe entre les spectres à l'état solide et en solution organique de ce produit (CCl₄ - DM.S0 - Cyclopentanone - Alcool éthylique).

Cette similitude spectrale laisse donc prévoir une structure molé-

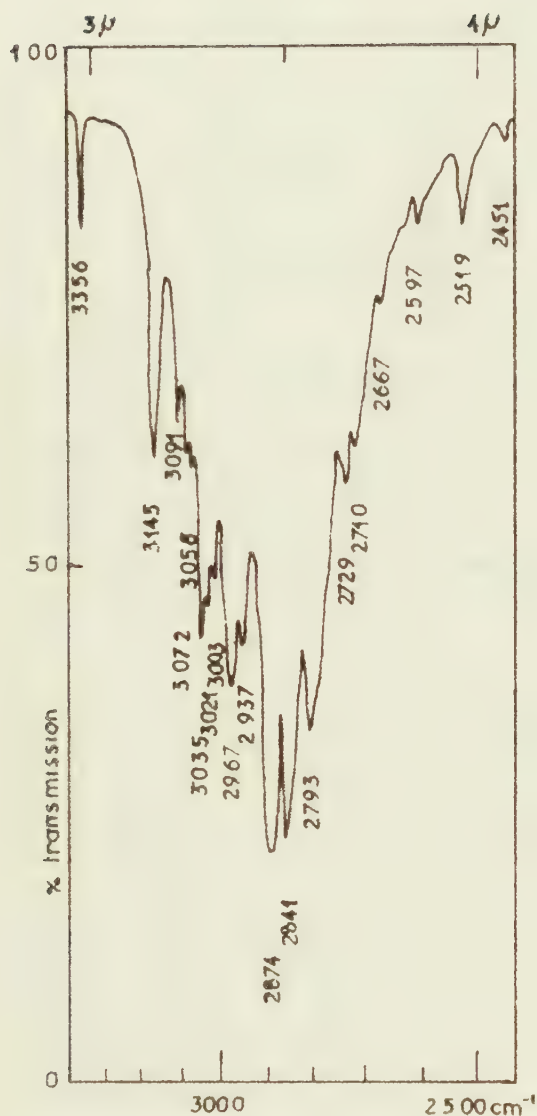


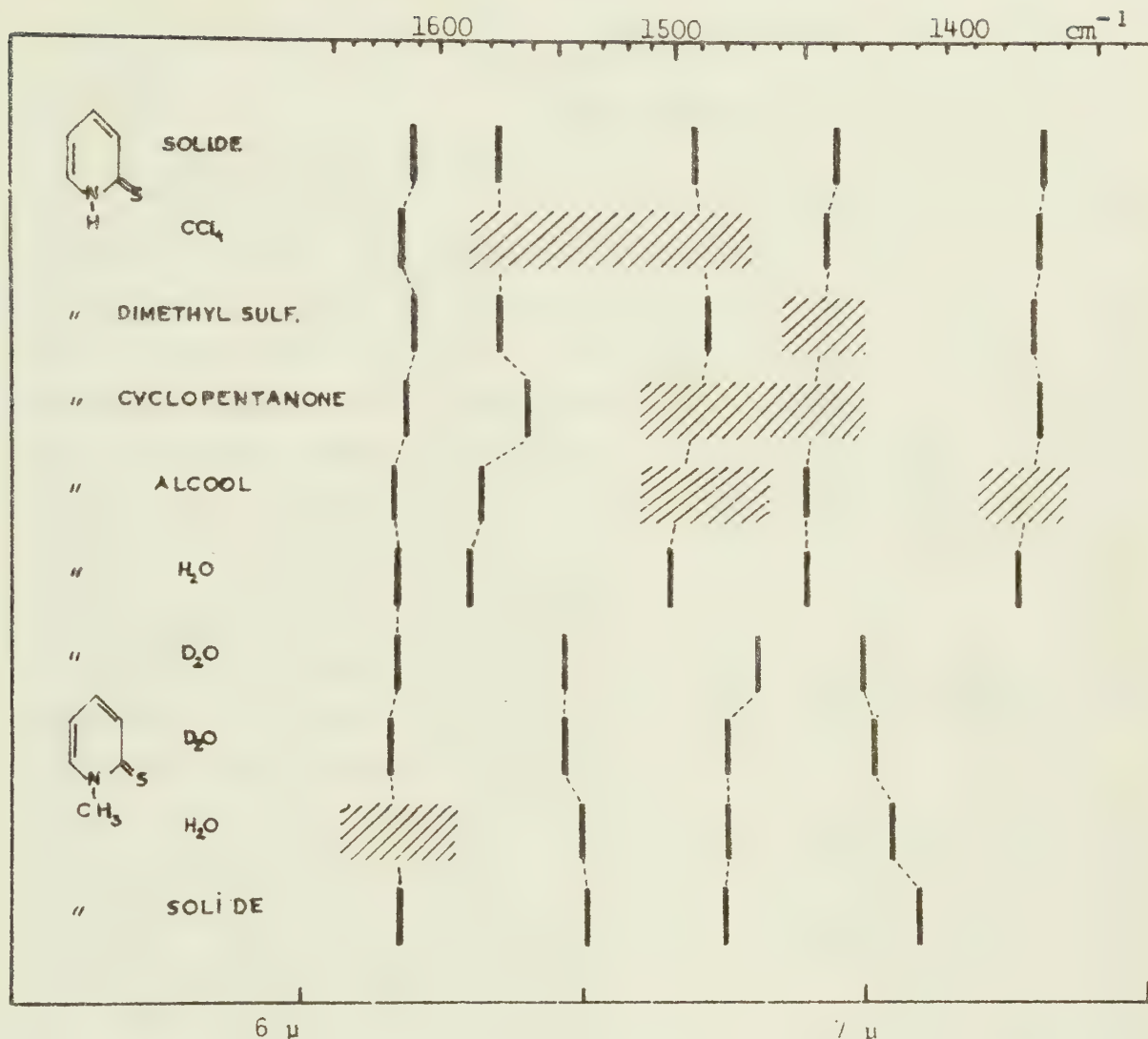
Figure 18 - Spectre du (Pyridyl-2') thiol dans la zone des 3000 cm^{-1} en solution saturée dans le tétrachlorure de carbone sous une épaisseur de 1 millimètre.

a $60 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou par dilution dans le rapport 1 à 20.

Les bandes NH associées constituent le seul indice que l'on puisse relever en faveur d'une prédominance de la forme "thione". Le reste des

culaire identique dans tous ces milieux, et en se référant aux travaux de PENFOLD (95), on doit s'attendre à la présence de molécules dimères en solution organique. La cryoscopie dans le benzène qui donne une masse moléculaire de 225 g ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NS}$, $M = 111$) confirme cette hypothèse (figure 21)

Les spectres (figure 18) sont caractérisés par une large et forte absorption de 2500 à 3200 cm^{-1} , avec un maximum d'intensité à 2874 cm^{-1} . Les dérivés N et S alcoylés, eux, ne présentent dans cette région qu'une absorption normale de 2800 à 3100 cm^{-1} (figures 14 et 22). Comme le fait remarquer BELLAMY (19) cette absorption ne peut être provoquée, en deçà de 2850 cm^{-1} que par de très fortes liaisons hydrogène échangées par les deux molécules du dimère. Le groupement SH absorbant vers 2500 cm^{-1} , ces bandes ne peuvent être attribuées qu'au groupement NH (3300 cm^{-1} environ) très fortement associé. La solidité de ces liaisons hydrogène est confirmée par le fait, que l'on ne peut observer aucune modification du spectre de la solution dans le tétrachlorure de carbone, vers 3000 cm^{-1} , par chauffage



- Figure 19 -

Note - les hachures correspondent aux zones spectrales masquées par les bandes du solvant

spectres ne fournit pas d'autres renseignements utiles. Les cinq bandes du noyau à $1613, 1572, 1493, 1439$ et 1369 cm^{-1} ne peuvent entrer dans aucune filiation et ne ressemblent en aucune façon aux bandes du noyau du dérivé N - méthylé, qui lui, existe sous forme de monomère. (figure 19)

III. 4. 2. 2. - SOLUTIONS AQUEUSES

III. 4. 2. 2. 1. - Milieu neutre

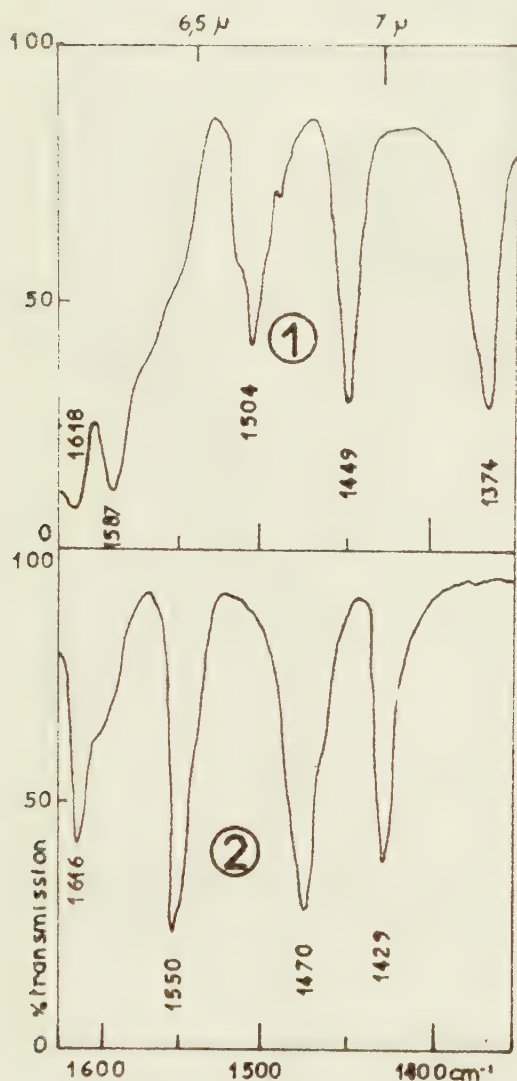


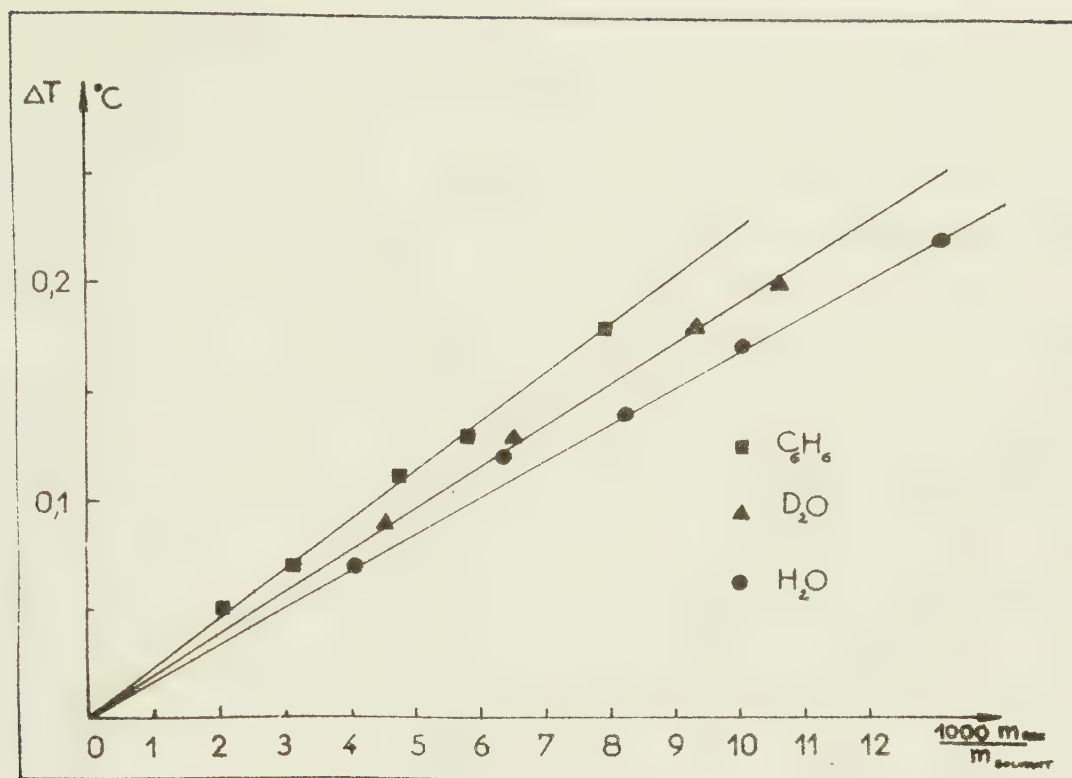
Figure 20 - Bandes du noyau du (Pyridyl-2') thiol dans l'eau légère (1) et dans l'eau lourde (2)

molécules H_2O au lieu d'être groupées deux à deux. Il se peut alors que

Les spectres du (Pyridyl-2') thiol dans l'eau légère et dans l'eau lourde diffèrent totalement entre eux. (figure 20). On constate (figure 19) que si le spectre dans l'eau légère est analogue à ceux que nous avons précédemment décrits pour le dimère, le spectre dans D_2O est par contre tout à fait voisin de celui du dérivé N-méthylé. Les mesures cryoscopiques (figure 21) établissent cependant de façon irréfutable que dans les deux cas le (Pyridyl-2') thiol existe sous forme de monomère, la masse moléculaire M étant respectivement évaluée à 110 et 107 grammes dans H_2O et dans D_2O .

Bien que demeurant toujours dans ces solutions à l'état de molécules isolées, le (Pyridyl-2') thiol a donc un spectre dans l'eau légère analogue à celui de son dimère et dans l'eau lourde analogue à celui du monomère (dérivé N-méthylé).

Les très fortes liaisons hydrogène qui lient les molécules deux à deux dans les solvants organiques permettent de prévoir une solvation énergique du monomère dans l'eau : les molécules de (Pyridyl-2') thiol étant soudées à des



- Figure 21 -

l'action conjuguée des liaisons hydrogène sur les groupements NH et C = S se traduise par un effet analogue, sur les bandes du noyau, à celui que produisait la dimérisation. Ce qui expliquerait la ressemblance des spectres en solution organique et dans l'eau légère.

Cependant, l'eau légère et l'eau lourde ayant des moments dipolaires très voisins et étant aussi fortement associées, le phénomène devrait aussi se manifester dans l'eau lourde.

En fait la différence que présentent ces spectres est indirectement provoquée par l'échange rapide entre l'hydrogène mobile de notre produit et le deutérium de l'eau lourde. En effet, le (Pyridyl-2') thiol dissout dans D_2O puis recristallisé, donne, à l'état solide comme à l'état de solution dans le tétrachlorure de carbone, un spectre qui est la superposition exacte de ceux du monomère N-méthylé et du dimère normal (figure 22), avec en plus l'apparition d'une bande ND intense à 2200 cm^{-1} ; bande qui était naturellement masquée dans l'eau lourde par la forte absorption de ce solvant dans

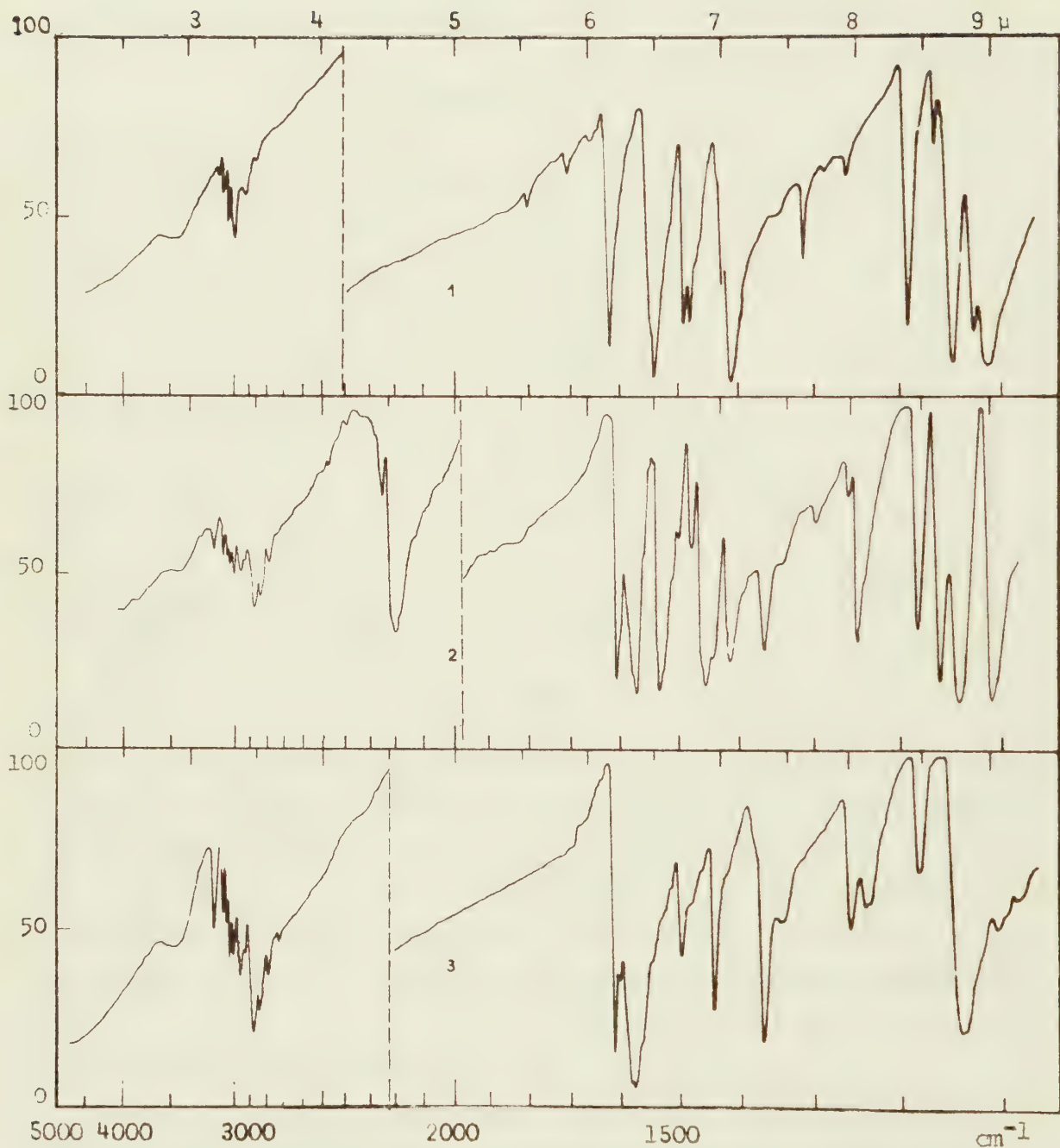


Figure 22 - Spectres, à l'état solide du dérivé N-méthylé du (Pyridyl-2') thiol (1), du (Pyridyl-2') thiol recristallisé de D₂O (2) et du (Pyridyl-2') thiol (3). Les lignes verticales correspondent à un changement de grille compensatrice sur le faisceau de référence.

cette région spectrale.

Comme le prouve la figure 22, le dédoublement du spectre provient non pas d'une dimérisation partielle du produit deutérié (caractérisé par la bande ND) mais bien de la coexistence de celui-ci avec le produit normal dont la présence est révélée par les bandes NH associées, nettement affaiblies mais toujours présentes.

Quel que soit le nombre de recristallisations que l'on fasse subir au (Pyridyl-2') thiol dans l'eau lourde et le procédé utilisé pour conduire celles-ci, le spectre du produit recristallisé est toujours identique à lui-même et le pourcentage des deux formes, évalué d'après l'intensité relative des bandes principales, toujours voisin de 50% (figure 22). Tous nos efforts pour isoler le produit deutérié seul, que ce soit par chauffage prolongé à 60° C de la solution aqueuse lourde avant recristallisation, par l'emploi d'un gros excès d'eau lourde ou encore par l'utilisation de noir de platine comme catalyseur d'échange, se sont soldés par des échecs.

L'absence des bandes du dimère dans les spectres des solutions dans l'eau lourde (figure 20) prouve, dans les limites de la sensibilité de la spectroscopie infra-rouge, que la deutération est instantanée et complète par dissolution dans ce solvant, et que ce n'est qu'au cours de la recristallisation que les quelques protons restant en solution se fixent sur l'atome d'azote de façon préférentielle.

Après recristallisation à partir de l'eau lourde nous avons donc un mélange à environ 50% de produit hydrogéné et de produit deutérié, le premier sous forme de dimère, le second sous forme de monomère. Les mesures cryoscopiques dans le benzène, une fois encore, confirment cette hypothèse. L'abaissement de température obtenu correspond en effet à une masse moléculaire globale de 174 g, donc à un mélange de 44% en moles de monomère et de 56% en mole de dimère.

Dans le produit deutérié, qui n'est pas associé, les liaisons N...D...S sont donc extrêmement plus lâches que dans le produit normal. Ceci est confirmé de façon très satisfaisante par la fréquence de la bande ND (2200 cm^{-1}) qui est supérieure à celle qu'elle devrait avoir (2100 cm^{-1})

si le degré d'association était aussi élevé que pour le produit normal*.

Les liaisons engendrées par le produit deutérié n'étant pas assez solides pour le maintenir à l'état dimère en solution organique et à l'état solide, parallèlement, sa solvatation dans l'eau lourde doit être beaucoup moins forte que pour le produit normal dans l'eau légère. Ce qui explique la ressemblance de son spectre avec celui du dérivé N - méthylé.

La bande ND à 2200 cm^{-1} prouve enfin de façon définitive que le produit deutérié existe sous forme "thione". Il est naturel de penser que dans l'eau légère, où les bandes NH ne peuvent transparaître, c'est également la forme thione qui prédomine. Le reste du spectre le montre du reste de façon suffisamment claire.

Nous aurions voulu confirmer l'existence à l'état de monomère du produit deutérié en solution organique (déjà établie par cryoscopie) en essayant d'une part de provoquer l'association du groupement ND (soit par abaissement de température, soit par mise en solution dans des solvants à fort caractère associant (acétone, alcool)) et d'autre part de mettre en évidence des effets de solvant sur une éventuelle bande C = S libre. Dans le premier cas, le chloroforme, choisi comme solvant en raison de sa transparence dans la région envisagée, n'autorise pas, malgré son bas point de cristallisation, de refroidissement suffisamment efficace des solutions saturées de (Pyridyl-2') thiol. On observe sur des solutions refroidies au voisinage de la température du mélange $\text{CO}_2/\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$, une augmentation sensible de la densité optique entre 4,5 et $5\text{ }\mu$, sans qu'il soit cependant possible d'attribuer avec certitude cette absorption à la bande ND associée.

Ni les solvants associants (pour la bande ND) ni la méthode des solvants (pour la bande C = S) ne donnent les déplacements de bande escomptés.

*NOTE - En négligeant les autres interactions, ce qui est naturellement une grosse approximation $\frac{\nu_{\text{ND}}}{\nu_{\text{NH}}} = \frac{\sqrt{\mu_{\text{NH}}}}{\sqrt{\mu_{\text{ND}}}} \neq 1,37$. Le pic principal de la vibration étant à $\nu_{\text{NH}} = 2875\text{ cm}^{-1}$, ν_{ND} associé devrait apparaître à 2100 cm^{-1}

III. 4. 2. 2. 2. - Milieu alcalin

Que ce soit dans la soude légère, la soude lourde ou la potasse alcoolique, les spectres du (Pyridyl-2') thiol en milieu alcalin sont identiques entre eux et ressemblent fortement au spectre du dérivé S - méthylé (figure 15). Comme pour lui, on note un effet inductif de l'atome de soufre soudé au noyau, qui se traduit par un déplacement des quatre bandes principales vers les grandes longueurs d'onde (1585, 1548, 1453, 1414 cm^{-1}) ; de plus, dans la région des 1100 cm^{-1} , le sel alcalin présente comme le dérivé S - méthylé, deux bandes à 1130 et 1150 cm^{-1} , la première étant nettement plus intense que la seconde. Ces spectres sont par contre nettement différents de celui du dérivé N - méthylé. On peut donc en conclure, comme le laissait prévoir la réactivité du (pyridyl-2') thiol en milieu alcalin (préparation du dérivé S - méthylé, cf III. 3. 2), que la charge négative est principalement portée par l'atome de soufre et que l'équilibre mesomérique est largement déplacé en faveur de la forme 6 du tableau XIV.

III. 4. 2. 2. 3. - Milieu acide

La valeur négative du pK basique du (Pyridyl-2') thiol (58) ne permet pas d'isoler son chlorhydrate à l'état solide. Les solutions de ce produit dans HCl 6 N présentant une légère odeur d'acide sulfhydrique (confirmée par le noircissement du papier à l'acétate de plomb), on est donc en droit de se demander si les spectres obtenus en solution aqueuse sont ceux du chlorhydrate de (Pyridyl-2') thiol ou ceux du chlorhydrate d'un produit désulfuré. En fait, l'étude dans le temps de ces spectres montre qu'ils n'évoluent que très lentement. Se superposant au spectre du chlorhydrate apparaît peut à peu celui du (Pyridyl-2') thiol, provenant de la décomposition du chlorhydrate par départ d'HCl, sans que l'on puisse déceler la moindre trace du dérivé oxygéné (figure 23). Les spectres obtenus dans HCl concentré sont donc bien ceux du chlorhydrate du thiol et le pourcentage de produit soufré décomposé sans doute très faible.

Une autre preuve de l'existence de ce chlorhydrate nous a du reste été fournie par spectroscopie ultra-violette. Une solution $2 \cdot 10^{-4}$ M de

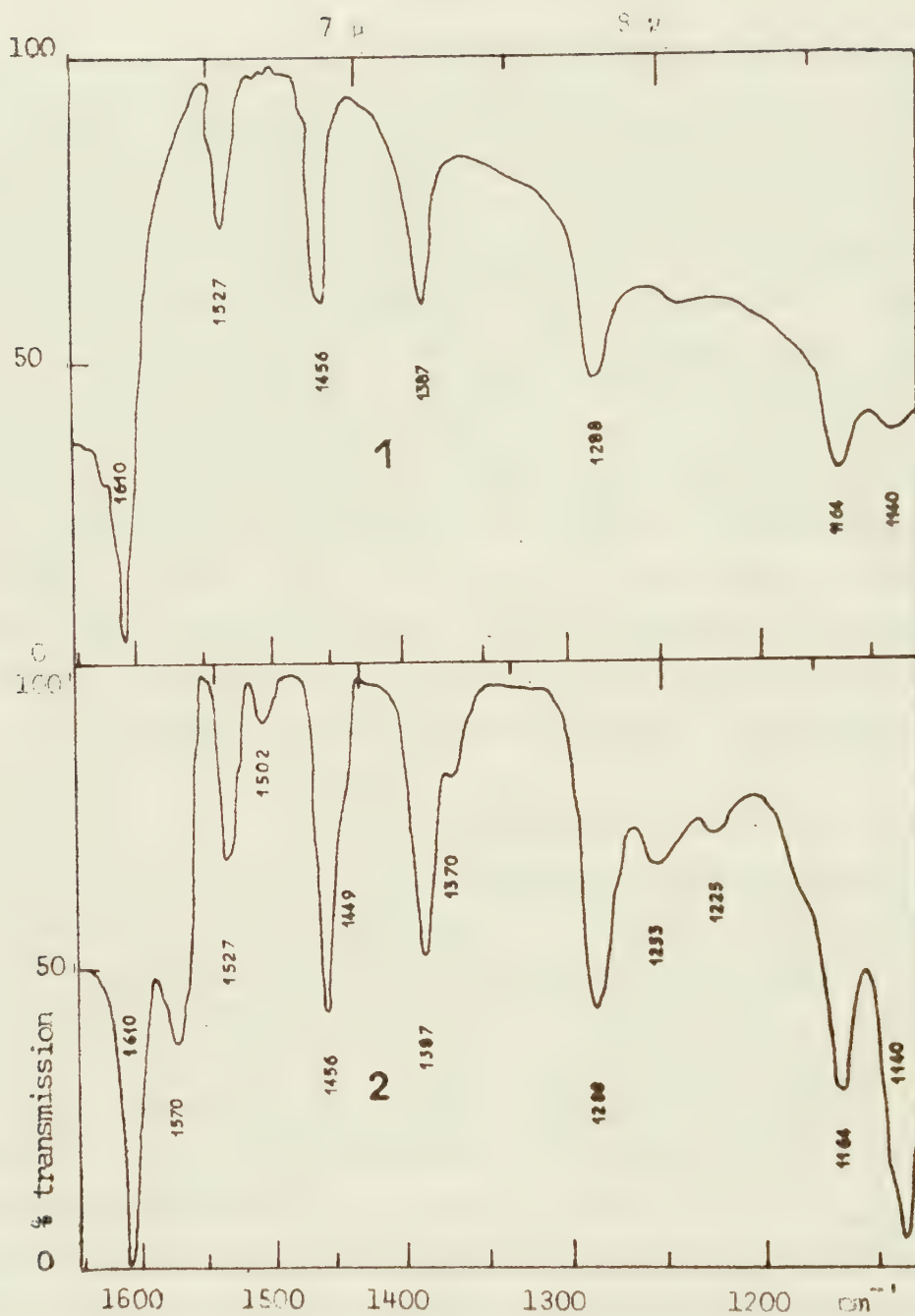


Figure 23 - Spectre du (Pyridyl-2') thiol en solution dans HCl 6 N (1)
Spectre de la même solution (2) 72 heures après, dont 6 heures de
chauffage au bain-marie.

(Pyridyl-2') thiol dans HCl concentré, neutralisée puis amenée à pH 13, présente deux bandes à 263 et 309 μ caractéristiques du sel alcalin du (Pyridyl-2') thiol. Celui-ci n'a donc pas subi de dégradation appréciable en milieu acide concentré.

Du (Pyridyl-2') thiol et de ses deux homologues méthylés, seul le dérivé S-méthylé présente des formes protonées et deutonnées "a priori" sans ambiguïté. Ceci est heureusement confirmé par les figures 16 et 17 dans lesquelles, comme en milieu alcalin, on note encore un effet inductif du soufre sur les bandes du noyau. La structure du (Pyridyl-2') thiol en milieu acide s'en déduit immédiatement. Ses spectres en milieu HCl et DCl étant rigoureusement identiques à ceux des chlorhydrates et chlorodeutérates du dérivé S-méthylé, elle correspond à la configuration (4) du tableau XIV. En particulier, en milieu HCl nous avons une double bande à 1164 - 1140 cm^{-1} qui correspond à celles du dérivé S - méthylé protoné (1167 - 1147 cm^{-1}), tandis qu'en milieu DCl, la bande à 1111 cm^{-1} correspond à la bande à 1117 cm^{-1} .

Les bandes du noyau sont à 1610, 1527, 1456 et 1387 cm^{-1} pour le chlorhydrate et 1610, 1572, 1482 et 1439 cm^{-1} pour le chlorodeutérate.

Etant donné la forte absorption de ces solutions aqueuses vers 2500 cm^{-1} , nous n'avons pas pu mettre en évidence les bandes SH ou SD. Pas plus du reste que sur une solution saturée de ce chlorhydrate dans le tétrachlorure de carbone, obtenue en faisant barboter HCl gazeux dans une solution saturée de (Pyridyl-2') thiol. Ces solutions ne sont en effet pas assez concentrées pour nous permettre d'arriver à nos fins.

Les spectres du dérivé N - méthylé dans HCl et DCl sont par contre différents des spectres précédents, et posent le problème de la structure de ces formes protonées et deutonnées. Identiques entre eux, ces spectres sont assez proches de ceux de la figure (17) mais très éloignés de ceux de la figure (16), les bandes du noyau étant à 1621, 1567, 1493 et 1441 cm^{-1} .

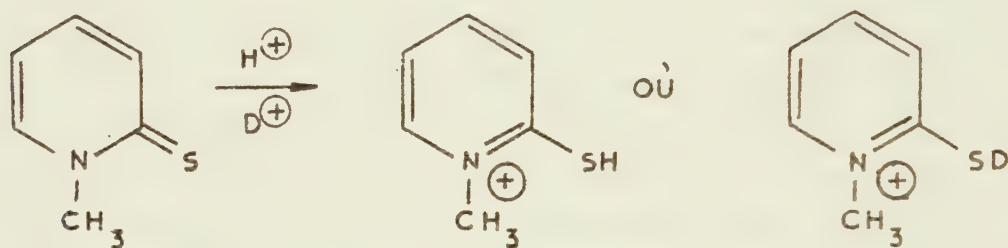
Or, en examinant attentivement les figures 15, 16 et 17 on peut faire deux remarques :

1. Pour les produits pyridiniques, à l'état neutre ou protoné, la nature du groupement soudé en α de l'azote nucléaire est sans grande influence

sur la position des bandes du noyau (figure 15).

2- La masse du groupement ou de l'atome porté par l'azote chargé lui même, a par contre une influence décisive sur la position de ces mêmes bandes (figures 16 et 17).

Si nous adoptons pour le dérivé N - méthylé des formes chargées correspondant à la configuration 8

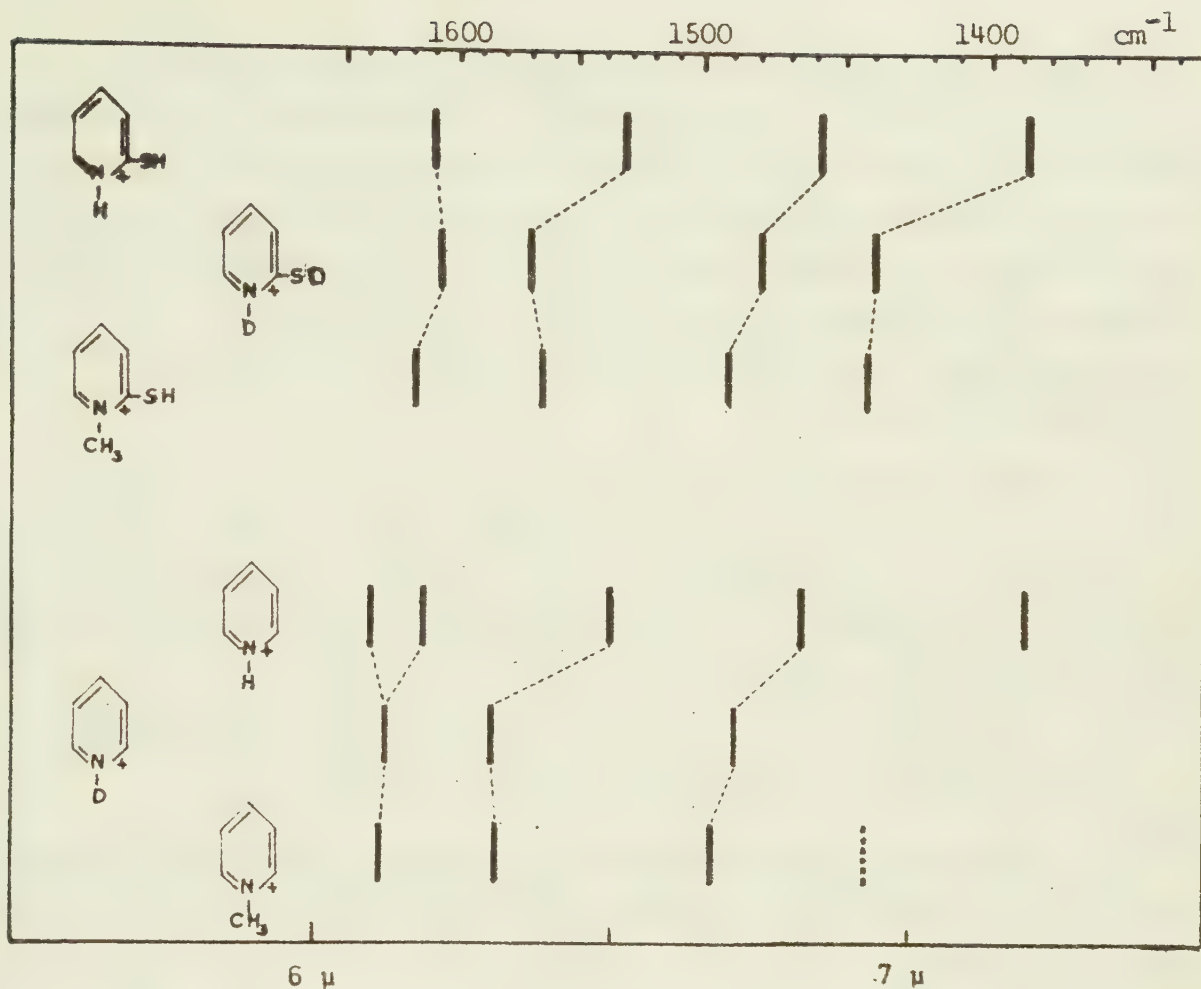


(8)

a la lumière des deux remarques précédentes l'identité des spectres s'explique alors parfaitement bien puisque dans les deux cas l'azote chargé porte le même groupement CH_3 , de même que leur ressemblance avec celui du chlorodeutérate de (Pyridyl-2') thiol puisque ce même groupement CH_3 est plus proche de D que de H qui est deux fois plus léger.

La figure (24) illustre parfaitement le parallélisme que nous avons trouvé entre les dérivés $\text{N}^+ - \text{H}$, $\text{N}^+ - \text{D}$ et $\text{N}^+ - \text{CH}_3$ de la pyridine et du (Pyridyl-2') thiol et confirme les structures que nous venons d'avancer pour les formes chargées du dérivé N - méthylé.

Dans cette figure, la bande à 1488 cm^{-1} du chlorodeutérate de Pyridine est encore plus forte et plus large que la bande correspondante du produit soufré (1482 cm^{-1}) et masque sans doute la bande qui manque à 1440 cm^{-1} . Les bandes du chlorhydrate de N-méthyl pyridine ont été obtenues par SPINNER par spectroscopie RAMAN (126). La bande à 1499 cm^{-1} se retrouve en infra-rouge sous forme d'une double bande à $1499 - 1484 \text{ cm}^{-1}$ et la bande douteuse



- Figure 24 -

(en pointillés sur la figure) à 1446 cm^{-1} sous forme de deux bandes à $1458\text{--}1443\text{ cm}^{-1}$.

III. 5. - CONCLUSION DE L'ETUDE INFRA-ROUGE

Cette étude infra-rouge nous a donc permis d'apporter un certain nombre de précisions quant à la structure du (Pyridyl-2') thiol dans différents milieux. Il ne faut pourtant pas en conclure trop hâtivement que les

formes moléculaires que nous avons identifiées soient les seules existant réellement dans les conditions où nous avons opéré. La sensibilité de la technique utilisée ne permet pas, en général, de mettre en évidence des individualités présentes dans un pourcentage inférieur à 1% environ. Nous pouvons donc seulement affirmer, à l'issue de ce travail, que le (Pyridyl-2') thiol, dans des conditions données, existe principalement sous une forme qui prédomine très largement sur toutes les autres éventuellement présentes, mais que celles-ci ne sont pas forcément totalement absentes.

Ainsi, nous avons pu :

- . Confirmer l'existence du (Pyridyl-2') thiol, à l'état solide et en solution organique, sous forme de dimère, les deux molécules étant principalement sous forme "thione", placées tête-bêche, l'hydrogène mobile vibrant entre les atomes de soufre et d'azote.

- . Montrer, dans les mêmes conditions, que le produit deutérié se trouve sous forme de molécules "thione" monomère.

- . Montrer qu'en solution dans l'eau légère, le (Pyridyl-2') thiol se trouve sous forme de molécules monomères "thiones" fortement solvatées par les molécules du solvant.

- . Montrer que le produit deutérié, en solution aqueuse lourde, s'il est également sous forme de molécules monomères "thiones", n'est par contre, pas ou peu solvaté par les molécules D_2O .

- . Montrer qu'en solution aqueuse, le (Pyridyl-2') thiol, sous forme protonée et sous forme de sel alcalin, prend un caractère nettement aromatique.

- . Remarquer que tout au long de ce travail nous n'avons rencontré aucun indice permettant de faire soupçonner la participation de la forme "Zwitterion" à l'équilibre "thiol-thione".

- . Prouver enfin que la protonation du dérivé N-méthylé du (Pyridyl-2') thiol se fait sur l'atome de soufre et non sur l'atome d'azote.

PRODUITS MILIEU	C_5H_5NS		C_6H_7NS	C_7H_9NS
	NORMAL	DEUTERIE		
ETAT PUR et SOLV. ^t ORG. ^e				
H ₂ O				
DO 2				
NaOH NaOD				
HCl DCI				

III. 6. - ETUDE DU (PYRIDYL-2') THIOL EN SOLUTION
ORGANIQUE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Nous espérons beaucoup pouvoir réaliser par Résonance Magnétique Nucléaire une étude parallèle à celle que nous venons d'exposer.

Cette technique, puisqu'elle permet de déterminer la position même des protons dans un ensemble hydrocarboné, convenait évidemment bien à une étude structurale de ce genre et aurait dû nous conduire à des images des molécules encore plus précises que celles que nous avons pu obtenir par Infra-rouge.

La solubilité insuffisante du (Pyridyl-2') thiol et de ses deux dérivés alcoylés dans l'eau lourde nous a obligé à y renoncer et à nous limiter à la comparaison des spectres (à 60 mc) de ces trois produits dans un solvant organique deutérié : CDCl_3 .

Le dérivé S-méthylé présente dans ces conditions, outre ses trois protons du groupement CH_3 à 2,5 ppm, un proton à 8,4 ppm et 3 protons à 7,1 ppm. Le dérivé N-méthylé, outre ses trois protons du groupement CH_3 à 4 ppm, 1 proton à 6,7 , 1 proton à 7,2 et 2 protons à 7,7 ppm. Le (Pyridyl-2') thiol lui-même présente un proton à 6,8 ppm, 3 protons à 7,5 ppm et un proton acide.

Ce dernier proton se manifeste sous forme d'une bande beaucoup trop fine pour qu'il puisse appartenir, ainsi que le laisserait présager la ressemblance présentée par les spectres du (Pyridyl-2') thiol et de son dérivé N-méthylé, à un groupement NH. Cependant, aucun proton n'apparaissant au delà de 8 ppm, comme cela se produit pour le dérivé S-méthylé, il est probable que la bande aiguë du proton acide résulte d'un échange rapide de celui-ci entre les atomes d'azote et de soufre, plutôt que de son appartenance à un groupement NH.

Ceci, notons le, implique la participation, même faible, de la forme "thiol" dans le dimère.

Si infimes que soient donc les renseignements que l'on peut retirer de cette analyse succincte, il convient cependant de remarquer qu'ils confirment pleinement le premier point des conclusions de l'étude spectrale Infra-rouge, tout en soulignant, puisqu'ils révèlent la participation de la forme "thiol", les limites déjà signalées de cette technique.

CHAPITRE IV

DETERMINATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION PAR POTENTIOMETRIE

IV. 1. - PRINCIPE DE LA METHODE DE HITCHCOCK
ET TAYLOR

L'électrode à hydrogène qui a servi à définir l'échelle des pH universellement adoptée (11 - 12 - 13 - 24 - 25 - 44 - 80) constitue l'électrode standard pour l'ensemble des autres électrodes de mesure. Il est donc naturel que toutes les méthodes potentiométriques rigoureuses de détermination des constantes de dissociation thermodynamiques des acides et des bases faibles reposent sur son utilisation.

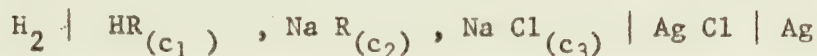
Ces méthodes nécessitent la mesure de la force électromotrice d'une pile constituée par une électrode à hydrogène et une électrode de référence plongeant dans la solution tamponnée de l'électrolyte faible : la zone la plus favorable correspondant à environ 50% de neutralisation. On obtient ainsi une cellule de mesure, qui comporte ou non des jonctions liquides, mais dont la force électromotrice est toujours une fonction, plus ou moins simple, de l'activité des ions H^+ de la solution.

Bien que des méthodes indiscutablement précises et thermodynamiquement justifiables aient été mises au point qui permettent l'utilisation de cellules comportant des jonctions liquides, celles-ci entraînent cependant toujours une inévitable incertitude. Les potentiels de jonction, incalculables lorsqu'ils sont du type hetero-ionique, sont en effet fonction d'un très grand nombre de facteurs qu'il est difficile de maintenir constants durant de longues séries de manipulations. Quels que soient les procédés utilisés pour les limiter et les rendre reproductibles, il n'en reste pas moins vrai que la seule méthode rigoureuse est celle qui consiste à éviter de telles sources d'erreurs en employant une cellule sans jonction liquide.

L'électrode de référence presque unanimement adoptée pour cela, est

l'électrode Ag | Ag Cl à cause de sa facilité de fabrication et d'emploi, et la grande précision avec laquelle son potentiel standard a été déterminé.

On dispose alors de la cellule



dont la force électromotrice exprimée en fonction des activités des ions en solution peut se mettre sous la forme

$$\frac{(E - E^\circ) F}{2,303 RT} + \log \frac{c_{\text{HR}} c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{R}^-}} = - \log \frac{y_{\text{HR}} y_{\text{Cl}^-}}{y_{\text{R}^-}} - \log K \quad (32)$$

$$\text{avec } K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{R}^-}}{a_{\text{HR}}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{R}^-}}{c_{\text{HR}}} \times \frac{y_{\text{H}^+} y_{\text{R}^-}}{y_{\text{HR}}} \quad (33)$$

c représentant les concentrations molaires, y les coefficients d'activité relatifs aux molarités, HR l'acide faible envisagé et K sa constante de dissociation thermodynamique.

La solution tamponnée permet des mesures très précises jusqu'à des forces ioniques faibles. Une extrapolation à dilution infinie de la courbe obtenue en portant la partie gauche de l'équation (32) en fonction de la force ionique ou de sa racine carrée, suivant la formule choisie pour représenter $\log y$, permet d'obtenir la valeur de K ; les coefficients d'activité devenant égaux à l'unité à force ionique nulle.

La remarquable concordance des résultats obtenus sur l'acide acétique en solution aqueuse par HARNED et EHLERS (51) en 1932, en utilisant une telle cellule, et de ceux obtenus par Mac INNES et SHEDLOVSKY (77) la même année (et curieusement publiés dans le même numéro du "Journal of American Chemical Society") par conductimétrie, reste encore la plus belle illustration de l'excellence de cette méthode ($1,754 \cdot 10^{-5}$ et $1,753 \cdot 10^{-5}$ à 25°C.)

Malgré toutes ses séductions, nous avons dû malheureusement abandonner l'espoir de l'utiliser. Au contact des solutions aqueuses de nos produits, il se forme en effet sur l'électrode Ag | Ag Cl des dépôts solides abondants de complexes stables et insolubles qui la recouvrent rapidement et rendent

toute mesure impossible. En outre le potentiel standard n'est plus le même, car se substitue à l'équilibre $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ un nouvel équilibre avec le complexe formé. C'est le même phénomène que celui qui apparaît au cours des déterminations de la constante de dissociation de NH_4OH et qui exige que l'on apporte une correction importante tenant compte du complexe formé entre Ag^+ et NH_3 .

De même qu'ARMANET (6) nous avons dû alors nous résoudre à adopter comme électrode de référence l'électrode au calomel munie d'un pont de KCl ou de NaCl saturé, inerte vis à vis de nos produits, mais qui introduit, ainsi que nous l'avons déjà dit, un potentiel parasite provenant de la jonction hétéro-ionique KCl saturé $\mid$ Solution étudiée.

Dans une telle cellule à jonction liquide



le pH de la solution test est toujours donné par la formule de NERNST

$$\text{pH} = \frac{(E - E^\circ_{\text{pH}}) F}{2,303 RT} \quad (35)$$

mais dans laquelle E°_{pH} est le potentiel standard de l'électrode au calomel dans les conditions de son utilisation, c'est à dire compte tenu du potentiel de jonction liquide. Celui-ci étant inaccessible au calcul, le seul moyen d'obtenir des résultats thermodynamiquement acceptables, consiste à opérer de façon telle qu'il s'élimine spontanément dans le calcul du pH par la formule (35).

Il suffit pour cela que ce potentiel soit maintenu à une valeur constante pendant les déterminations de E comme pendant la détermination du potentiel standard d'électrode.

C'est ce qui est réalisé dans la méthode d'extrapolation, très répandue, de HITCHCOCK et TAYLOR (55) qui comprend donc deux étapes.

Dans un premier stade, on détermine par extrapolation, à l'aide d'un électrolyte faible bien connu, la valeur du E°_{pH} de l'électrode de référence à force ionique nulle. Connaissant cette valeur, on mesure ensuite, avec les mêmes conditions opératoires, le pH de solutions tamponnées du produit à étudier, de plus en plus diluées, pour obtenir ainsi, par extrapolation des pK' apparents,

le pK à force ionique nulle. Bien entendu, seule cette constante a une signification thermodynamique puisque les pH des solutions tests sont calculés à partir d'une valeur de E_{pH}^0 uniquement valable à force ionique nulle.

En fait, si l'on analyse de très près la méthode de HITCHCOCK, on constate qu'elle revient à étalonner l'électrode à hydrogène : ou plus exactement, à déterminer l'ordonnée à l'origine de la droite $E_{(mv)} = f(pH)$ pour la cellule envisagée, la pente de cette droite restant toujours égale à sa valeur théorique.

Il est bien évident que l'électrode à hydrogène, compte tenu des difficultés opératoires qu'elle entraîne, perd alors un peu de son intérêt, puisque la précision de ses indications devient tributaire, comme pour un pH mètre ordinaire, du soin apporté à son étalonnage.

Bien d'autres critiques surgissent du reste aussitôt à l'esprit lorsque l'électrode à hydrogène, ainsi employée, cesse d'être intouchable du point de vue fondamental :

- . La longueur des manipulations tout d'abord. Celle-ci devient un handicap redoutable lorsque l'on s'adresse, comme dans notre cas, à des produits sensibles à l'oxygène de l'air ; même si ces solutions sont préparées en boîte à gants, conservées sous N_2 et étudiées sous H_2 .

- . La difficulté que l'on a à définir le moment où s'équilibre l'électrode à hydrogène. Le critère classique, qui consiste à admettre l'équilibre lorsqu'on observe une égalité des indications de deux électrodes couplées est le plus souvent illusoire. Fréquemment on relève une variation parallèle de leurs indications.

- . L'incohérence inexplicable de certaines mesures. Phénomène jamais observé lorsque la solution test était d'origine minérale, ceci s'est produit souvent quand il s'agissait de solutions aqueuses de nos produits organiques. La stabilisation, du reste, est infiniment plus rapide dans le premier cas que dans le second (souvent plus de 5 heures).

- . La nécessité qu'il y a de disposer, pour les raisons que nous venons d'exposer, de batteries (76 - 55 - 45 - 10 - 89 - 90) de 2, 3 ou même

5 cellules, au lieu de la classique et unique cellule en U que nous utilisons. Si l'on tient compte de la préparation des électrodes de platine, du nettoyage des cellules, de la préparation des solutions, de leur saturation par l'hydrogène et surtout de l'établissement de l'équilibre électrique, il faut pratiquement une journée pour obtenir un point seulement d'une droite d'extrapolation. En opérant avec la même solution simultanément sur plusieurs cellules, cela permet, non seulement d'éviter une perte de temps considérable en cas d'échec sur une ou deux d'entre elles, mais également d'obtenir plusieurs résultats pour la même solution donc d'améliorer nettement la précision.

. La nécessité qu'il y a de mesurer E au 1/100 de millivolt et non pas au 1/10 comme nous le faisons avec un potentiomètre AOIP type 12 (sensibilité analogue à celle des pH mètres usuels).

Toutes ces considérations théoriques et expérimentales nous ont amené, après avoir cependant effectué de très nombreuses mesures à l'électrode à hydrogène, à l'abandonner définitivement au profit de l'électrode de verre. Ce changement d'électrode indicatrice ne modifie en aucune façon le principe de la méthode de HITCHCOCK, pas plus du reste que le principe de la détermination de E°_{pH} . Dans la mesure de ce potentiel standard entre seulement, outre le potentiel de jonction liquide, le potentiel standard de l'électrode de référence interne de l'électrode de verre et le potentiel asymétrique de cette même électrode. On peut du reste raisonnablement espérer pour ce dernier (34), que dans des conditions opératoires identiques, et avec une chronologie sensiblement constante des opérations, il reprend toujours la même valeur.

Les électrodes commerciales que nous utilisons (TACUSSEL T C B 10) sont mécaniquement assez résistantes et la pente de leur droite d'étalonnage est souvent assez éloignée de la valeur théorique (57). Il est donc nécessaire de l'évaluer. Pour cela on utilise les tampons conseillés par BATES (24) (phosphate borax - biphtalate) de forces ioniques très voisines, ce qui devrait rendre négligeable d'un tampon à l'autre, la variation des potentiels de jonction et permettre d'atteindre la pente exacte de l'électrode.

IV. 1. 1. - ETALONNAGE DE L'ELECTRODE

Cet étalonnage exige l'emploi d'un électrolyte faible dont la constante de dissociation thermodynamique a été auparavant déterminée par des méthodes absolues. L'acide acétique ainsi que nous l'avons vu, répond tout à fait à cette exigence (51 - 77), d'autant plus qu'il est excessivement facile à purifier et à manipuler.

E°_{pH} étant le potentiel standard d'une cellule constituée par une électrode en verre et une électrode de calomel munie de son pont de NaCl saturé (le choix du chlorure de sodium, à la place du chlorure de potassium classique, est rendu nécessaire par l'adoption de $NaClO_4$ pour fixer la force ionique des solutions. Le perchlorate de potassium n'étant pas assez soluble pour atteindre les forces ioniques désirées) le pH est cette fois donné par la formule(35).

$$pH = \frac{E^{\circ}_{pH} - E}{k} \quad (36)$$

où k n'est pas forcément égal à $\frac{2,303 RT}{F}$

Si K est la constante thermodynamique de l'acide faible étalon

$$pH = pK + \log \frac{c_{R^-}}{c_{HR}} + \log \frac{y_{R^-}}{y_{HR}} \quad (37)$$

et en combinant les équations(36) et (37)

$$E^{\circ}_{pH} - E = k pK + k \log \frac{c_{R^-}}{c_{HR}} + k \log \frac{y_{R^-}}{y_{HR}} \quad (38)$$

Selon la théorie de DEBYE et HÜCKEL, $\log y_{R^-}$ est donné par :

$$-\log y_{R^-} = \frac{A\sqrt{\mu}}{1+c\sqrt{\mu}} \sim A\sqrt{\mu} (1 - c\sqrt{\mu}) = A\sqrt{\mu} - B\mu \quad (39)$$

$$E' = E + k pK + k \log \frac{c_{R^-}}{c_{HR}} - k A\sqrt{\mu} = E^{\circ}_{pH} - k B\mu \quad (40)$$

avec

$$\begin{aligned}
 (41) \quad \left\{ \begin{aligned} c_{R^-} &= c^{\circ}_{OH^-} + c_{H^+} \\ c_{HR} &= c^{\circ}_{RH^-} - c^{\circ}_{OH^-} - c_{H^+} \\ \mu &= \frac{1}{2} \sum c z^2 = \frac{1}{2} (c_{R^-} + c_{Na^+} + c_{H^+}) = \frac{1}{2} (2 c^{\circ}_{OH^-} + 2 c_{H^+}) \\ &= c^{\circ}_{OH^-} + c_{H^+} \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

les symboles c° et c représentant respectivement les concentrations molaires initiales et les concentrations molaires à l'équilibre.

En portant la grandeur E' , définie par l'égalité (40), en fonction de la force ionique, on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine donne E°_{pH} cherché. La constante k étant déterminée par les tampons de BATES, les pH peuvent alors être calculés par la formule (36)

IV. 1. 2. - DETERMINATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION THERMODYNAMIQUES

Nos produits, tous trois amphotères, ayant des pK acides et basiques très différents, nous pouvons traiter chaque fonction de façon séparée.

IV. 1. 2. 1. - CONSTANTE DE DISSOCIATION DE LA FONCTION ACIDE

Celle-ci, K'_1 , se présente sous la forme de l'équation (33)

$$p K'_1 = \frac{E^{\circ}_{pH} - E}{k} - \log \frac{c_{R^-}}{c_{HR}} = pH - \log \frac{c_{R^-}}{c_{HR}} \quad (42)$$

$$= pK_1 + \log \frac{y_{R^-}}{y_{HR}} = pK_1 - A\sqrt{\mu} + B\mu \quad (43)$$

pK'_1 étant le pK apparent de dissociation.

Nous pouvons, comme précédemment, exprimer les concentrations c_{R^-} et c_{HR} en fonction de $c^{\circ}_{OH^-}$. Les acides étudiés étant des acides beaucoup plus faibles que l'acide acétique, nous devons tenir compte, dans le calcul des concentrations à l'équilibre, des ions OH^- libres dans la solution et non pas des

ions H^+ comme on le faisait au cours de l'étalonnage.

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_{R^-} = c^{\circ}_{OH^-} - c_{OH^-} \\ c_{HR} = c^{\circ}_{HR} - c^{\circ}_{OH^-} + c_{OH^-} \\ \mu = \frac{1}{2} [cz^2 = \frac{1}{2} (c_{OH^-} + c_{R^-} + c_{Na^+}) = c^{\circ}_{OH^-} \end{array} \right.$$

$$pK'_1 = pH - \log \frac{c^{\circ}_{OH^-} - c_{OH^-}}{c^{\circ}_{HR} - c^{\circ}_{OH^-} + c_{OH^-}} = pK_1 - A\sqrt{\mu} + B\mu \quad (45)$$

IV. 1. 2. 2. - CONSTANTE DE DISSOCIATION DE LA FONCTION BASIQUE

Cette constante, qui correspond à l'équilibre entraîné par la fixation de protons sur l'azote cyclique en milieu acide, s'écrit :

$$K_2 = \frac{c_{HR} \times c_{H^+}}{c_{H_2R^+}} \cdot \frac{y_{HR} \times y_{H^+}}{y_{H_2R^+}} \quad (46)$$

$$pK'_2 = \frac{E^{\circ}_{pH} - E}{k} - \log \frac{c_{HR}}{c_{H_2R^+}} = pH - \log \frac{c_{HR}}{c_{H_2R^+}} \quad (47)$$

$$= pK_2 + \log \frac{y_{HR}}{y_{H_2R^+}} = pK_2 + A\sqrt{\mu} - B\mu \quad (48)$$

avec

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_{HR} = c^{\circ}_{HR} - c^{\circ}_{H^+} + c_{H^+} \\ c_{H_2R^+} = c^{\circ}_{H^+} - c_{H^+} \\ \mu = c^{\circ}_{H^+} \end{array} \right.$$

$$pK'_2 = pH - \log \frac{c^{\circ}_{HR} - c^{\circ}_{H^+} + c_{H^+}}{c^{\circ}_{H^+} - c_{H^+}} = pK_2 + A\sqrt{\mu} - B\mu \quad (50)$$

Dans les deux cas, l'extrapolation à force ionique nulle des droites obtenues en portant les valeurs de pK' calculées à partir des égalités (45) et (50) en fonction de $\sqrt{\mu}$ fournit les valeurs de pK désirées.

IV. 2. - PARTIE EXPERIMENTALE

IV. 2. 1. - REACTIFS

L'acide acétique utilisé est un produit R.P. purifié tout d'abord par filtration d'une bouillie cristalline obtenue par refroidissement de l'acide, puis ensuite par deux distillations successives sur colonne à remplissage d'anneaux de RASCHIG de 50 centimètres de hauteur utile.

Les solutions de soude N/10 sont des solutions TITRISOL MERCK, préparées à partir d'eau désaérée par ébullition et refroidissement sous courant d'azote. Le titre de ces solutions est vérifié fréquemment par dosage acidimétrique à l'aide de biphthalate de potassium. L'acide perchlorique est de l'acide RP titré à l'aide des solutions de soude précédentes.

La force ionique des solutions est fixée par du perchlorate de sodium FLUKA A.G. "PURISS".

De l'étude cinétique exposée dans un chapitre précédent (II - 4), il ressort que si la durée des manipulations à l'électrode à hydrogène imposait l'emploi d'une boîte à gants pour la préparation des solutions, par contre pour les mesures à l'électrode en verre qui sont beaucoup plus rapides, les solutions peuvent être préparées rapidement à l'air immédiatement avant leur utilisation. Il suffit pour cela qu'elles soient soigneusement bouchées sous atmosphère d'azote.

IV. 2. 2. - APPAREILLAGE

Nous disposons d'un COMPENSATOR E 388 METRHOM, sensible au dixième de

millivolt, équipé d'une électrode en verre Tacussel TCB 10 et d'une électrode au calomel Tacussel C 10 munie d'un pont de Na Cl saturé.

Les mesures sont faites, sous barbotage d'azote, dans une cellule thermostatée à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Un saturateur rempli d'une solution de NaCl 0,1 M permet d'éviter l'évaporation dans la cellule

La pente de l'électrode utilisée, déterminée de façon régulière avant chaque série de manipulations, est constante. On trouve une valeur de la pente égale à 0,05890 volt par unité pH assez éloignée de la valeur théorique à 25°C (0,059 156)

Le potentiel standard E°_{pH} , vérifié également avant chaque série de manipulations, oscille autour de 0,3984 v, avec des valeurs extrêmes égales à 0,3987 v. et 0,3979 v.

IV. 3. - PROCESSUS OPERATOIRE

Les opérations d'étalonnage et les mesures proprement dites sont conduites selon le même protocole.

A partir d'une solution mère 4.10^{-2} M en thiol et 2.10^{-2} M environ en ions H^{+} ou OH^{-} , selon la nature de la fonction chimique envisagée, on prépare deux solutions A et B.

La solution A (10^{-2} M en thiol et $0,5.10^{-2}$ M en ions H^{+} ou OH^{-}) est obtenue par dilution de la solution mère dans le rapport 1 à 4 ; la solution B, identique à la solution A, comprend en outre une concentration en perchlo-rate de sodium égale à 0,25 M.

On ajoute peu à peu, à la burette, 50 millilitres de la solution B aux 50 millilitres de la solution A, agités sous courant d'azote dans la cellule thermostatée. Sans faire varier le rapport $c_{\text{R}^{-}}$ ou $c_{\text{H}_2\text{R}^{+}} / c_{\text{HR}}$ on passe

ainsi de façon presque continue d'une force ionique de $0,5 \cdot 10^{-2}$ à 0,125.

Les conditions opératoires adoptées ne permettent pas d'effectuer des mesures de pH en deça de $\sqrt{\mu} = 0,15$ ou $\mu \neq 2 \cdot 10^{-2}$.

Deux raisons à cela qui sont peut-être liées l'une à l'autre: d'une part l'instabilité électrique que l'on observe à partir de cette force ionique, et qui va croissant au fur et à mesure de la dilution (phénomène qui est probablement dû à la diminution du pouvoir tampon de ces solutions diluées); d'autre part l'écart enregistré entre les valeurs théoriques du pH et les valeurs mesurées en dessous de $\sqrt{\mu} = 0,13$ environ, et qui empire aussi avec la dilution.

Pour ces faibles concentrations, l'ampleur des erreurs est telle, que nous avons dans certains cas, obtenu des droites d'extrapolation de pente inverse de celle que l'on peut prévoir à partir des équations 45 et 50.

Les premières mesures ont été réalisées à l'aide d'une électrode à hydrogène. Au cours de ces manipulations, afin d'éviter l'introduction d'un électrolyte fort étranger dans les solutions, la force ionique était fixée par la forme ionisée du thiol lui-même. La faible solubilité de ces dérivés soufrés imposait donc le choix de forces ioniques faibles, et nous étions ainsi amené à travailler en deça de $\sqrt{\mu} = 0,14$ environ.

L'électrode à hydrogène abandonnée, nous avons évidemment conservé avec l'électrode en verre, les mêmes zones de concentration. Lorsque l'on modifie la force ionique de la solution étudiée pour des valeurs de μ aussi faibles, les variations du potentiel de jonction deviennent très importantes. Ces variations sont nettement plus grandes que celles provenant des modifications des interactions coulombiennes au cours de la dilution. Les résultats obtenus sont donc plus liés à l'évolution du potentiel de jonction liquide qu'à la variation du pK apparent en fonction de la force ionique.

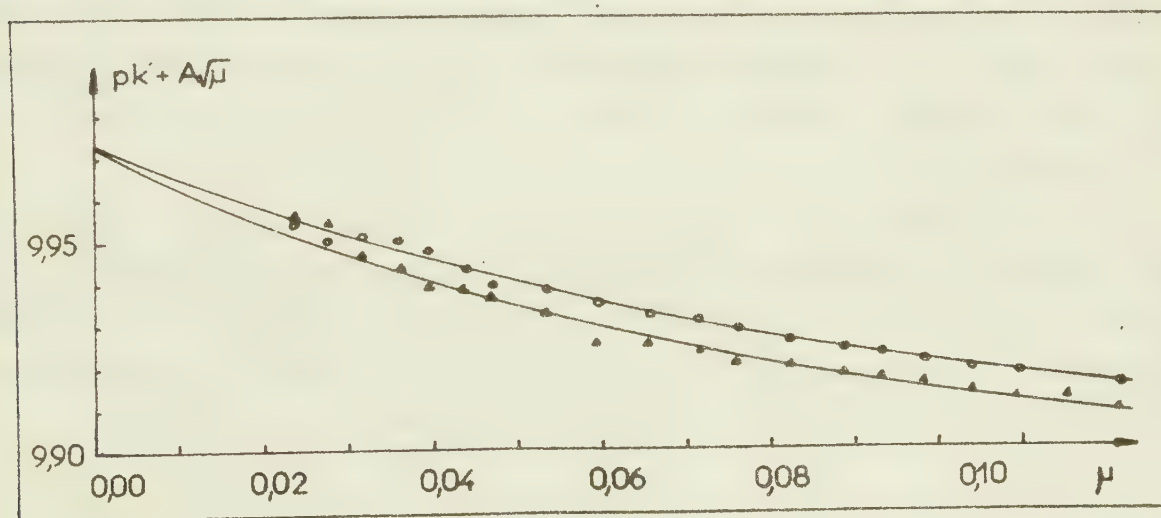
Ceci explique peut être que toutes nos séries de mesures aient donné dans ces conditions des points assez bien alignés, mais avec une pente toujours positive, que l'on soit en présence d'une fonction basique ou d'une fonction acide, et voisine de $\Delta \text{pH} / \Delta \sqrt{\mu} = 1$.

L'étude spectrographique ultra-violette, que nous décrivons dans le

chapitre suivant, nous a rapidement fait prendre conscience de l'erreur que nous commettions en travaillant avec une telle cellule à jonction liquide, sur des solutions aussi fortement diluées. Les pK' mesurés à l'aide de cette technique à deux forces ioniques plus élevées (5.10^{-2} et 2.10^{-2}) variaient alors dans un sens conforme à la théorie.

Fort de cette expérience, nous avons limité la zone d'extrapolation des pK apparents, à une gamme allant de $\sqrt{\mu} = 0,15$ ($\mu \sim 2.10^{-2}$) à $\sqrt{\mu} = 0,35$ ($\mu \sim 1,25.10^{-1}$). Dans ces conditions, la reproductibilité des mesures est de l'ordre de celle que l'on peut espérer avec un appareillage tel que celui dont nous disposons (de l'ordre de 1 mv. d'écart maximum entre diverses séries de mesures, ce qui correspond à 1,5 centième d'unité pH environ).

Dans le domaine de concentration utilisé, il est de règle de représenter la variation du coefficient d'activité en fonction de la force ionique par une formule du type $-\log \gamma = A\sqrt{\mu} - B\mu$ où A est le coefficient limite de la théorie de DEBYE et HUCKEL. La technique devenue classique de HITCHCOCK et TAYLOR voudrait que l'on extrapole la quantité $pK' + A\sqrt{\mu}$ en fonction de μ . Les courbes de la figure 25 a ont été obtenues suivant ce procédé en prenant $A = 0,506$. Comme on peut le constater, elles présentent toutes une certaine courbure qui rend l'extrapolation assez incertaine.



- Figure 25 a -

Nous avons alors représenté les coefficients d'activité par une formule plus simple du type $-\log y = A \sqrt{\mu}$, comme dans la méthode de COHN, et nous constatons (figure 25 b) que les points expérimentaux se disposent suivant des droites parfaitement convergentes.

Les valeurs extrapolées suivant les deux méthodes sont identiques. Nous avons donc préféré extrapoler nos valeurs expérimentales en fonction de $\sqrt{\mu}$ et non pas de μ .

IV. 4. - CONSTANTES DE DISSOCIATION DU GROUPEMENT SH

IV. 4. 1. - (PYRIDYL - 2') THIOL

Par potentiométrie, JONES et KATRITZKY (58) d'une part puis ALBERT et BARLIN (3) d'autre part, à partir de solutions respectivement $1,19.10^{-2}$ M et $1,00.10^{-2}$ M, donnent des valeurs du pK'_1 apparent égales à 9,81 et 9,97. Les pK étant mesurés à la demi-neutralisation, ces valeurs correspondent sans doute à des forces ioniques voisines de 0,060 et de 0,050, soit $\sqrt{\mu} = 0,245$ et $\sqrt{\mu} = 0,220$ environ.

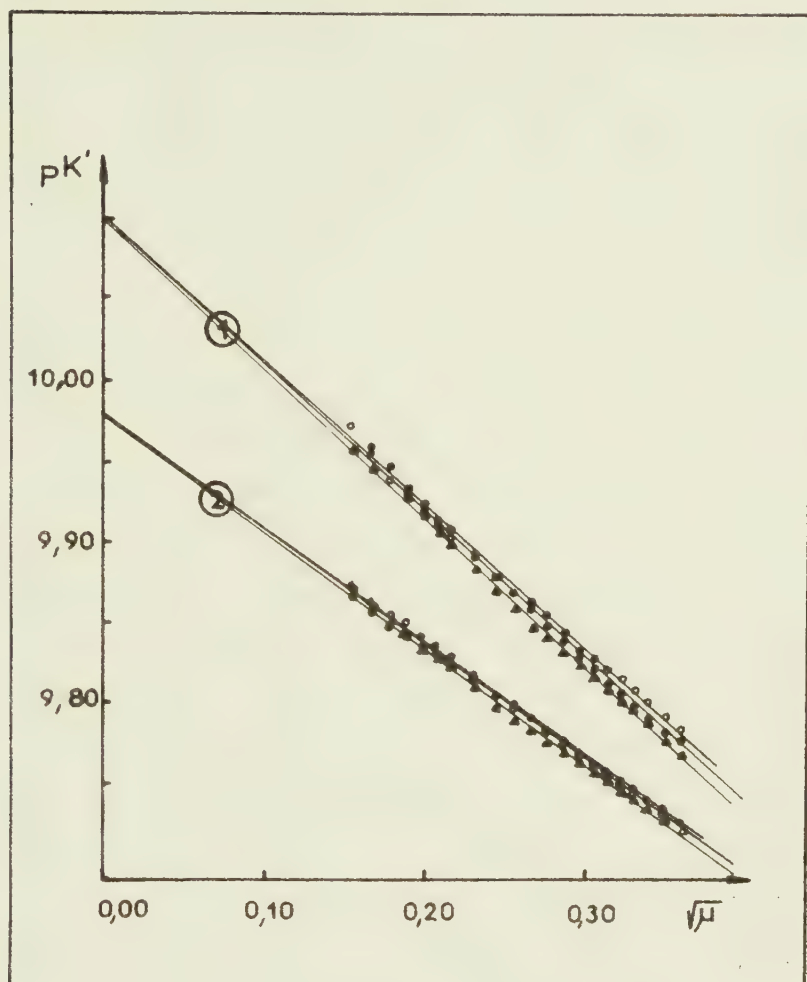
Dans le tableau XVI figurent les résultats que nous avons obtenus sur trois solutions, contenant une concentration initiale en thiol égale à $c^{\circ}_{HR}(I) = 1,048.10^{-2}$ M, $c^{\circ}_{HR}(II) = 0,952.10^{-2}$ M, $c^{\circ}_{HR}(III) = 1,002.10^{-2}$ M et une concentration en soude initiale égale à $0,496.10^{-2}$ M. Le potentiel standard de référence dans les trois cas est égal à + 398,4 mv.

T A B L E A U XVI

B (mL)	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18
$\sqrt{\mu}$ E (mV)	0,153	0,166	0,178	0,189	0,199	0,208	0,216	0,231	0,244	0,256	0,267
	-179,4	-178,8	-178,3	-178,0	-177,6	-177,6	-177,2	-176,5	-175,9	-175,5	-175,0
	-184,4	-184,0	-183,2	-182,7	-182,2	-181,9	-181,5	-180,8	-180,1	-179,6	-179,3
	-181,8	-181,2	-180,9	-180,6	-180,1	-179,5	-179,1	-178,6	-178,1	-177,6	-177,2
pH	9,810	9,800	9,791	9,786	9,780	9,780	9,772	9,761	9,750	9,744	9,735
	9,895	9,888	9,874	9,866	9,857	9,852	9,846	9,834	9,822	9,813	9,808
	9,851	9,840	9,835	9,830	9,822	9,812	9,805	9,796	9,788	9,779	9,772
Log X (l)	+0,057	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	+0,056	-id-	-id-
	-0,022	-0,023	-id-	-id-	-0,024	-id-	-id-	-id-	-id-	-0,025	-id-
	+0,021	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	+0,020	-id-	+0,019	-id-	-id-
pK'	9,867	9,857	9,848	9,843	9,837	9,837	9,829	9,818	9,806	9,800	9,791
	9,873	9,865	9,851	9,843	9,833	9,828	9,822	9,810	9,797	9,788	9,783
	9,872	9,861	9,856	9,851	9,843	9,833	9,825	9,816	9,807	9,798	9,791

B (mL)	20	22,5	25	27,5	30	33	36	40	45	50
$\sqrt{u}$	0,276	0,287	0,297	0,306	0,314	0,323	0,331	0,340	0,351	0,361
E (mV)	I	-174,6	-174,2	-173,8	-173,4	-172,8	-172,5	-172,1	-171,8	-
	II	-178,9	-178,6	-178,2	-177,8	-177,2	-176,8	-176,5	-176,1	175,8
	III	-176,8	-176,3	-175,9	-175,5	-174,9	-174,6	-174,3	-173,9	173,6
pH	I	9,728	9,722	9,715	9,708	9,703	9,698	9,686	9,681	-
	II	9,801	9,796	9,789	9,783	9,778	9,772	9,761	9,754	9,749
	III	9,766	9,757	9,750	9,744	9,739	9,733	9,723	9,716	9,711
Log X (1)	I	-id-	-id-	+0,055	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-
	II	-id-	-0,026	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-0,027	-id-
	III	-id-	-id-	-id-	-id-	+0,018	-id-	-id-	+0,017	-id-
pK'	I	9,784	9,778	9,770	9,763	9,758	9,753	9,748	9,736	-
	II	9,776	9,770	9,763	9,757	9,752	9,746	9,740	9,727	9,722
	III	9,785	9,776	9,769	9,763	9,757	9,751	9,746	9,733	9,728

$$(1) \quad \text{Log } X = \log \frac{c^{\circ} \text{OH}^- - c^{\circ} \text{OH}^-}{c^{\circ} \text{HR} - c^{\circ} \text{OH}^- + c^{\circ} \text{OH}^-}$$



Nous obtenons ainsi, comme le montre la figure 25 b (2) trois droites qui convergent toutes vers la même ordonnée à l'origine $pK_1 = 9.97$.

- Figure 25 b -

IV. 4. 2. - (PYRIDYL - 2') METHANETHIOL

Aucune valeur de cette constante ne figure dans la littérature. Il en sera de même, du reste, pour les trois constantes suivantes.

A partir de trois solutions de concentration initiale en thiol. c_{HR}° (I) = $1,068 \cdot 10^{-2}$ M, c_{HR}° (II) = $1,023 \cdot 10^{-2}$ M, c_{HR}° (III) = $0,908 \cdot 10^{-2}$ M et de concentration en soude égale à $0,496 \cdot 10^{-2}$ M, on trouve les résultats consignés dans le tableau XVII. Dans les trois cas $E_{pH}^{\circ} = 398,6$ mV.

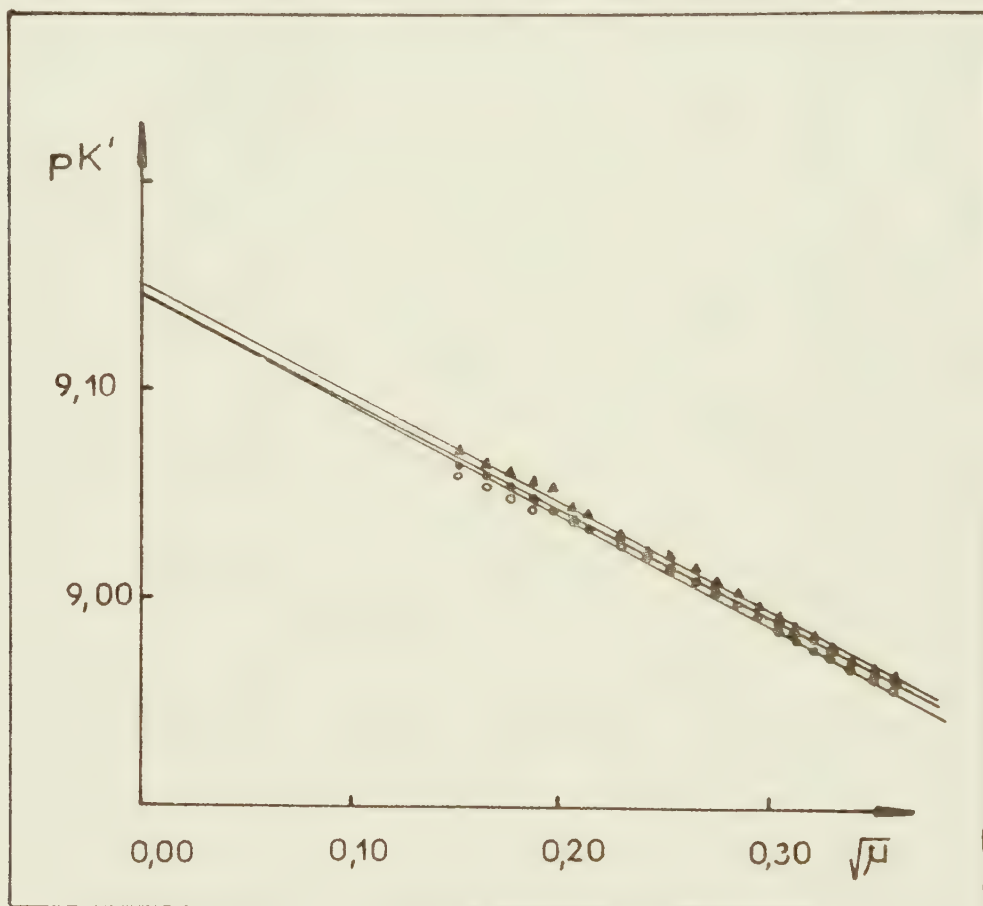
T A B L E A U XVII

B (ml)	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18
$\sqrt{\mu}$	0,153	0,166	0,178	0,189	0,199	0,208	0,216	0,231	0,244	0,256	0,267
E (mV)	I	-131,2	-130,9	-130,8	-130,2	-130,0	-129,7	-129,4	-129,0	-128,6	-128,2
	II	-133,3	-132,6	-132,3	-132,3	-132,0	-131,7	-131,3	-131,0	-130,6	-130,3
	III	-140,3	-139,7	-139,4	-139,2	-138,7	-138,5	-137,9	-137,4	-137,3	-137,0
pH	I	9,000	8,995	8,990	8,985	8,978	8,969	8,964	8,958	8,951	8,944
	II	9,030	9,025	9,019	9,014	9,014	9,003	8,997	8,992	8,985	8,980
	III	9,149	9,144	9,139	9,134	9,131	9,119	9,109	9,100	9,098	9,093
Log X (1)	I	+0,063	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-
	II	+0,028	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-
	III	-0,079	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-
pK'	I	9,063	9,058	9,053	9,048	9,041	9,032	9,027	9,021	9,014	9,007
	II	9,058	9,053	9,047	9,042	9,042	9,031	9,025	9,020	9,013	9,008
	III	9,070	9,065	9,060	9,055	9,052	9,040	9,030	9,021	9,019	9,014

B (ml)	20	22,5	25	27,5	30	33	36	40	45	50
$\sqrt{\mu}$	0,276	0,287	0,297	0,306	0,314	0,323	0,331	0,340	0,351	0,361
E (mV)	I	-127,9	-127,6	-127,3	-127,1	-126,6	-126,3	-126,0	-125,7	-125,5
	II	-130,0	-129,7	-129,4	-128,9	-128,4	-128,2	-127,9	-127,6	-127,3
	III	-136,6	-136,3	-135,9	-135,6	-135,0	-134,7	-134,4	-134,2	-133,9
pH	I	8,939	8,934	8,929	8,925	8,920	8,912	8,907	8,902	8,898
	II	8,975	8,969	8,964	8,956	8,952	8,944	8,939	8,934	8,929
	III	9,087	9,081	9,075	9,070	9,065	9,054	9,049	9,046	9,041
Log X (1)	I	+0,063	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-
	II	+0,028	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-
	III	-0,079	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-
pK'	I	9,002	8,997	8,992	8,988	8,983	8,975	8,970	8,965	8,961
	II	9,003	8,997	8,992	8,984	8,980	8,972	8,967	8,962	8,957
	III	9,008	9,002	8,996	8,991	8,986	8,975	8,970	8,967	8,962

$$(1) \text{ Log } X = \log \frac{c^{\circ} \text{OH}^- - c^{\circ} \text{OH}}{c^{\circ} \text{HR} - c^{\circ} \text{OH}^- + c^{\circ} \text{OH}^-}$$

Sur la figure 26 sont représentées les droites correspondantes qui convergent sur l'axe des ordonnées, à une valeur de pK'_1 égale à 9.15.



- Figure 26 -

IV. 4. 3. - (PYRIDYL - 2') 2 - ETHANETHIOL

Dans le tableau XVIII sont consignés les résultats obtenus à partir de trois solutions. contenant une concentration initiale en thiol égale à $c^{\circ}_{HR} \text{ (I)} = 1.078 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $c^{\circ}_{HR} \text{ (II)} = 1.005 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $c^{\circ}_{HR} \text{ (III)} = 0.968 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Dans les trois cas $c^{\circ}_{OH^-} = 0.496 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et $E^{\circ}_{pH} = + 398,4 \text{ mV}$.

T A B L E A U XVIII

B (ml)		4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18
$\sqrt{\mu}$		0,153	0,166	0,178	0,189	0,199	0,208	0,216	0,231	0,244	0,256	0,267
	I	-	-183,4	-182,8	-182,0	-181,4	-180,7	-180,2	-179,7	-178,9	-178,3	-177,7
	II	-187,4	-186,5	-185,6	-185,1	-184,5	-184,2	-183,8	-182,9	-182,2	-181,6	-181,3
E (mV)	III	-188,4	-187,4	-187,4	-186,7	-186,1	-185,5	-185,1	-184,2	-183,5	-182,8	-182,2
	I	-	9,878	9,868	9,854	9,844	9,832	9,823	9,815	9,801	9,791	9,781
pH	II	9,946	9,930	9,915	9,907	9,896	9,891	9,885	9,869	9,857	9,847	9,842
	III	9,963	9,951	9,951	9,934	9,924	9,913	9,907	9,891	9,879	9,868	9,857
	I	-	+0,082	+0,081	-id-	-id-	-id-	-id-	+0,080	+0,079	-id-	-id-
Log X (l)	II	+0,027	+0,026	+0,025	-id-	-id-	+0,024	-id-	+0,023	-id-	-id-	-id-
	III	-0,005	-id-	-id-	-0,006	-id-	-0,007	-id-	-id-	-0,008	-id-	-0,009
	I	-	9,960	9,949	9,935	9,925	9,913	9,904	9,895	9,880	9,870	9,860
pK'	II	9,973	9,956	9,940	9,932	9,921	9,915	9,909	9,892	9,880	9,870	9,865
	III	9,958	9,946	9,941	9,928	9,918	9,906	9,900	9,884	9,871	9,860	9,848

B (ml)	20	22,5	25	27,5	30	33	36	40	45	50
$\sqrt{\mu}$	0,276	0,287	0,297	0,306	0,314	0,323	0 331	0,340	0,351	0,361
E (mV)	I	-176,6	-176,0	-175,6	-175,1	-174,7	-174,2	-173,8	-173,3	-173,0
	II	-180,2	-179,6	-179,3	-178,9	-178,5	-178,1	-177,7	-177,2	-176,7
	III	-181,3	-180,8	-180,4	-180,0	-179,6	-179,3	-178,8	-178,2	-177,7
pH	I	9,762	9,752	9,745	9,737	9,730	9,722	9,715	9,706	9,701
	II	9,823	9,813	9,808	9,801	9,795	9,788	9,781	9,772	9,764
	III	9,842	9,834	9,827	9,820	9,813	9,808	9,800	9,789	9,781
Log X (1)	I	+0,078	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-
	II	"	+0,022	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-	-id-
	III	-id-	-id-	-id-	-0,010	-id-	-id-	-id-	-0,011	-id-
pK'	I	9,840	9,830	9,823	9,815	9,808	9,800	9,793	9,784	9,779
	II	9,846	9,835	9,830	9,823	9,817	9,810	9,803	9,794	9 786
	III	9,833	9,825	9,818	9,810	9,803	9,798	9,790	9,778	9,770

Sur la figure 25 b (1) sont représentées les trois droites correspondantes qui convergent toutes trois vers $pK_1 = 10,10$.

IV. 5. - CONSTANCE DE DISSOCIATION DU GROUPEMENT
 NH^+

IV. 5. 1. - (PYRIDYL - 2') METHANETHIOL

Les résultats du tableau XX sont relatifs aux trois solutions dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau XIX.

T A B L E A U XIX

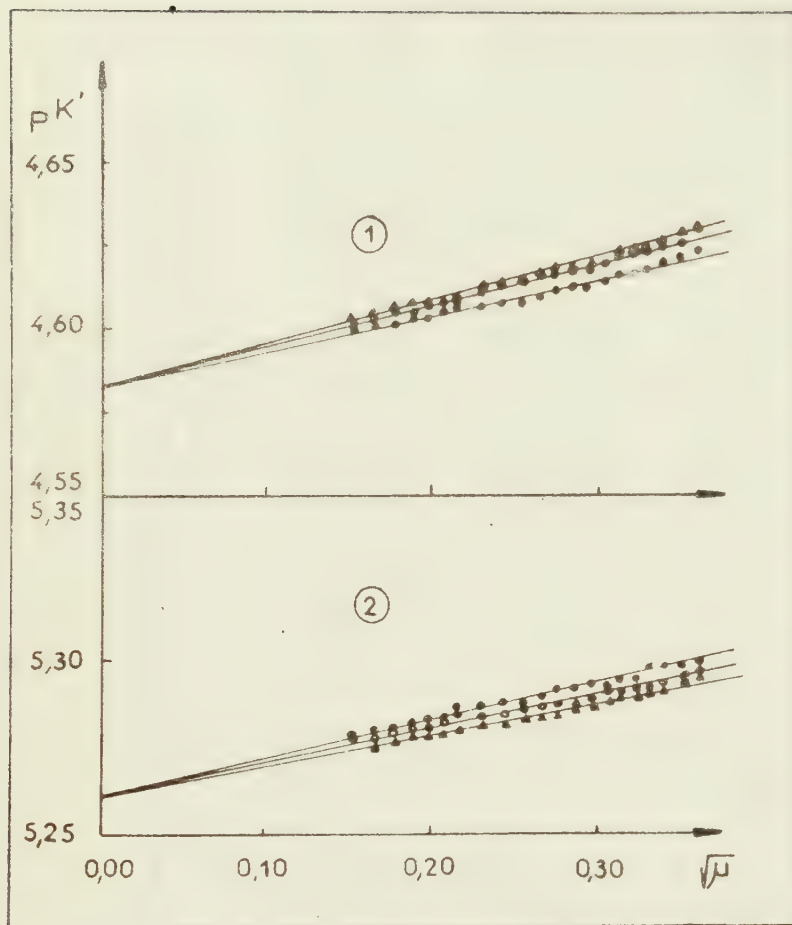
Solutions	$10^2 \ c^{\circ}_{HR}$	$10^2 \ c^{\circ}_{H^+}$	$\log X \ (1)$	$E^{\circ}_{pH} \ (mV)$
I	1,071	0,491	- 0,076	398,4
II	1,007	0,491	-0,025	398,4
III	0,954	0,491	+0,021	398,7

$$(1) \ \log X = \log \frac{c^{\circ}_{HR} - c^{\circ}_{H^+} + c_{H^+}}{c^{\circ}_{H^+} - c_{H^+}}$$

T A B L E A U X X

B (ml)	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18
$\sqrt{\mu}$	0,153	0,166	0,178	0,189	0,199	0,209	0,216	0,231	0,244	0,256	0,267
I	122,9	122,8	122,7	122,7	122,6	122,5	122,5	122,2	122,2	122,1	122,0
II	120,0	125,2	125,9	125,8	125,8	125,7	125,6	125,6	125,5	125,5	125,4
III	120,3	123,7	123,6	128,5	128,5	128,5	128,4	128,2	128,2	128,1	128,0
I	4,677	4,679	4,681	4,631	4,683	4,684	4,684	4,688	4,689	4,691	4,693
II	4,625	4,626	4,626	4,628	4,628	4,630	4,632	4,632	4,633	4,633	4,635
III	4,582	4,584	4,586	4,587	4,587	4,587	4,589	4,593	4,593	4,594	4,596
I	4,601	4,603	4,605	4,605	4,607	4,608	4,608	4,612	4,613	4,615	4,617
II	4,600	4,601	4,601	4,603	4,603	4,605	4,607	4,607	4,608	4,608	4,610
III	4,603	4,605	4,607	4,608	4,608	4,608	4,610	4,614	4,614	4,615	4,617

B (mL)	20	22,5	25	27,5	30	33	36	40	45	50
$\sqrt{\mu}$	0,276	0,287	0,297	0,306	0,314	0,323	0,331	0,340	0,351	0,361
E (mV)	I 122,0	121,9	121,9	121,8	121,7	121,6	121,6	121,5	121,3	121,2
	II 125,3	125,2	125,2	125,1	125,0	125,0	124,9	124,8	124,7	124,6
	III 127,9	127,9	127,8	127,8	127,6	127,6	127,5	127,4	127,3	127,2
pH	I 4,693	4,694	4,694	4,696	4,698	4,699	4,699	4,701	4,705	4,706
	II 4,637	4,638	4,638	4,640	4,642	4,642	4,643	4,645	4,647	4,649
	III 4,598	4,598	4,599	4,599	4,603	4,603	4,604	4,606	4,608	4,610
pK'	I 4,617	4,618	4,618	4,620	4,622	4,623	4,623	4,625	4,629	4,630
	II 4,612	4,613	4,613	4,615	4,617	4,617	4,618	4,620	4,622	4,624
	III 4,619	4,619	4,620	4,620	4,624	4,624	4,625	4,627	4,629	4,631



- Figure 27 -

IV. 5. 2. - (PYRIDYL-2') 2 - ETHANETHIOL

Les résultats du tableau XXII sont relatifs aux trois solutions dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau XXI.

T A B L E A U . XXI

Solutions	$10^2 \quad c_{HR}^o$	$10^2 \quad c_{H^+}^o$	$\text{Log } X \quad (2)$	$E_{pH}^o \quad (\text{mV})$
I	I,049	0,491	-0,057	398,7
II	0,982	0,491	-0,002	398,7
III	0,949	0,491	+0,029	398,4

$$(2) \text{ Log } X = \log \frac{c_{HR}^o - c_{H^+}^o + c_{H^+}}{c_{H^+}^o - c_{H^+}}$$

Dans le tableau XX ne figure pas Log X. Le (Pyridyl-2') méthane-thiol est, en effet, une base relativement forte, ce qui fait que la concentration en protons libres à la demi-neutralisation est faible, de l'ordre de 2.10^{-5} M , et pratiquement invariable, compte tenu de la sensibilité de nos mesures, au cours des manipulations.

Sur la figure 27 (1) sont représentées les droites correspondantes qui convergent toutes sur l'axe des ordonnées pour $pK_2 = 4,58$.

TABLEAU XXII

B (mL)	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18
$\sqrt{\mu}$	0,153	0,166	0,178	0,189	0,199	0,208	0,216	0,231	0,244	0,256	0,267
E (mV)	I	84,3	84,3	84,2	84,1	84,1	83,9	93,9	83,8	83,8	83,7
	II	87,7	87,6	87,5	87,5	87,4	87,3	87,3	87,3	87,2	87,1
	III	-	89,3	89,2	89,2	89,2	89,1	89,0	89,0	88,9	88,9
pH	I	5,338	5,338	5,340	5,341	5,341	5,345	5,345	5,346	5,346	5,348
	II	5,280	5,282	5,284	5,284	5,284	5,287	5,287	5,287	5,289	5,290
	III	-	5,248	5,250	5,250	5,250	5,251	5,253	5,253	5,255	5,255
pK'	I	5,279	5,281	5,283	5,284	5,284	5,288	5,288	5,289	5,289	5,291
	II	5,278	5,280	5,282	5,282	5,282	5,255	5,285	5,285	5,287	5,288
	III	-	5,277	5,279	5,279	5,279	5,280	5,282	5,282	5,284	5,284

B (ml)	20	22,5	25	27,5	30	33	36	40	45	50
$\sqrt{\mu}$	0,276	0,287	0,297	0,306	0,314	0,323	0,331	0,340	0,351	0,361
E (mV)	I	83,6	83,5	83,5	83,4	83,4	83,2	83,2	83,2	83,1
	II	87,1	87,0	86,9	86,9	86,8	86,8	86,7	86,6	86,5
	III	88,8	88,7	88,6	88,5	88,5	88,4	88,4	88,2	88,1
pH	I	5,350	5,350	5,351	5,351	5,353	5,357	5,357	5,357	5,358
	II	5,290	5,290	5,292	5,294	5,295	5,295	5,297	5,299	5,301
	III	5,256	5,258	5,258	5,260	5,261	5,263	5,263	5,267	5,268
pK'	I	5,293	5,293	5,294	5,294	5,296	5,300	5,300	5,300	5,301
	II	5,288	5,288	5,290	5,292	5,292	5,293	5,295	5,297	5,299
	III	5,285	5,287	5,287	5,289	5,290	5,292	5,292	5,296	5,297

Sur la figure 27 (2) on constate que les trois droites représentatives des résultats du tableau XXII se coupent sur l'axe des ordonnées pour une valeur du pK_2 égale à 5,26.

La fixation des protons sur l'azote nucléaire du (Pyridyl-2') thiol se manifeste à un pH beaucoup trop bas pour que la constante correspondante puisse être atteinte par une méthode potentiométrique. Le tableau XXIII groupe les résultats obtenus pour les cinq autres constantes de dissociation thermodynamique.

T A B L E A U XXIII

SUBSTANCE	pK	
	pK_1	pK_2
(PYRIDYL-2') THIOL	9,97	-
(PYRIDYL-2') METHANETHIOL	9,15	4,58
(PYRIDYL-2') 2-ETHANETHIOL	10,10	5,26

CHAPITRE V

ETUDE SPECTROSCOPIQUE ULTRA-VIOLETTE

Nous avons exposé, au cours du chapitre précédent, une méthode potentiométrique d'obtention des constantes de dissociation thermodynamiques des électrolytes faibles ; méthode qui nous a permis d'atteindre cinq des six constantes de nos thiols.

Seule la fonction basique du (Pyridyl-2') thiol se montre réfractaire à ce moyen d'investigation. La protonation de ce composé nécessite, en effet, des concentrations en protons 10^5 à 10^6 fois plus élevées que celles qu'exigeraient les deux autres dérivés à chaîne latérale et il est naturellement impossible de mesurer, par un moyen électrique quelconque, l'activité des ions H^+ de telles solutions.

Comme nous le verrons, il devient alors nécessaire de faire appel à une échelle des pH négatifs, l'échelle de HAMMETT (46 - 47 - 48 - 49), qui permet, combinée à la spectroscopie d'absorption, d'évaluer dans d'assez bonnes conditions le pK désiré.

Il nous a paru utile de prolonger cette étude spectroscopique en déterminant également, à l'aide de cette technique, les constantes de dissociation apparentes, à une force ionique déterminée, des autres fonctions. Il nous a été ainsi possible, non seulement de vérifier certaines valeurs précédemment déterminées par des méthodes électrochimiques, mais également d'obtenir des renseignements complémentaires sur la structure des espèces en solution.

V. 1. - DETERMINATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION
PAR SPECTROPHOTOMETRIE

V. 1. 1. - PRINCIPE

La spectroscopie d'absorption (dans le visible ou dans l'ultra-violet) ne constitue pas comme la potentiométrie ou la conductivité, un moyen autonome

d'obtention des constantes de dissociation. Lorsqu'on l'utilise à cette fin, cette technique ne sert en fait qu'à doser les pourcentages de forme neutre et ionisée des acides et bases faibles étudiés, dans des milieux tamponnés, dont il faut encore déterminer par une autre technique la concentration en ions H^+ .

Quand on s'adresse à des bases faibles, mais dont la protonation se manifeste cependant dans des zones de concentration acide convenable

$10^{-11} < c_{H^+} < 10^{-2}$, les méthodes potentiométriques peuvent alors être employées pour mesurer la troisième grandeur nécessaire au calcul de la constante. C'est ce qui se produit, par exemple, pour nos deux dérivés soufrés à chaîne latérale.

La constante de dissociation d'une base se présentant nous l'avons vu, sous la forme

$$K_2 = \frac{a_{H^+} a_{RH}}{a_{RH_2^+}} \quad (51)$$

ou encore

$$pK_2 = -\log a_{H^+} - \log \frac{c_{RH}}{c_{RH_2^+}} - \log \frac{y_{RH}}{y_{RH_2^+}} \quad (52)$$

les mesures conduisent alors, quelle que soit la méthode d'exploitation analytique (135) ou graphique (129) utilisée, à la constante apparente de dissociation pK'_2 à une force ionique déterminée. Il est même possible, en faisant varier μ , d'imaginer une méthode d'extrapolation fournissant pK_2 , bien que ce soit là une méthode bien longue et bien pénible par rapport à la méthode potentiométrique précédemment décrite.

Quand il s'agit, par contre, d'une base extrêmement faible, comme le (Pyridyl-2') thiol, qui ne fixe des protons qu'en solution dans des milieux très concentrés en acide fort ($HClO_4$ 8 M) c'est à dire dans des conditions où la notion de pH perd tout son sens, il faut alors disposer d'un autre moyen d'évaluation des termes manquants de l'équation (52).

Les travaux de L.P. HAMMETT (46 - 47 - 48 - 49) ont heureusement permis d'établir dans de tels milieux, une fonction d'acidité, qui prolonge

l'échelle des pH et à laquelle on fait appel pour le calcul des pK_2 voisins de 0, ou même, bien entendu, négatifs.

Dans un premier stade, grace à une méthode de comparaison colorimétrique et en procédant par étapes à partir d'une base relativement forte pouvant être étudiée par potentiométrie, L.P. HAMMETT et ses collaborateurs ont réussi à évaluer le pK_2 de tout une série d'indicateurs colorés, allant de l'aminoozobenzène ($pK_2 = + 2,80$) à la 2-4-6 trinitroaniline ($pK_2 = - 9,29$).

Le principe de cette méthode est relativement simple :

Considérons en effet une base B dont le pK de dissociation peut être déterminé dans des solutions dont la concentration en protons est suffisamment faible pour pouvoir être exprimée dans l'échelle classique des pH, et une deuxième base C plus faible dont la forme protonée n'existe que dans des solutions fortement acides, de pH négatif. Si les constantes de dissociation de ces deux bases se recouvrent partiellement, il est possible de trouver une solution de concentration en acide telle que les bases B et C soient toutes les deux partiellement ionisées.

Les quantités de bases en solution sont très faibles et on peut admettre que l'acidité des solutions acides initiales n'est pas modifiée par l'addition de la base étudiée.

Prenons par exemple une solution d'acide perchlorique relativement concentré (20%). En utilisant cette solution comme solvant, on prépare une solution diluée de la base B et une solution diluée de la base C, les concentrations de B et C étant les mêmes. On peut écrire :

$$pK_2^B = - \log \frac{a_{H^+} \cdot a_B}{a_{BH^+}} \quad ; \quad pK_2^C = - \log \frac{a_{H^+} \cdot a_C}{a_{CH^+}}$$

où pK_2^B , pK_2^C , a_{H^+} , a_B , a_{BH^+} , a_C , a_{CH^+} sont respectivement les pK thermodynamiques de dissociation des bases B et C, les activités de H^+ , B, BH^+ , C, CH^+ .

soit :

$$pK_2^B = pH - \log \frac{a_B}{a_{BH^+}} \quad ; \quad pK_2^C = pH - \log \frac{a_C}{a_{CH^+}}$$

Comme nous l'avons signalé la concentration en base est si faible par rapport à la concentration en HClO_4 que l'acidité initiale des deux solutions n'a pas varié.

Nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} \text{pK}_2^B - \text{pK}_2^C &= - \log \frac{a_B}{a_{\text{BH}^+}} + \log \frac{a_C}{a_{\text{CH}^+}} \\ \text{pK}_2^B - \text{pK}_2^C &= - \log \frac{C_B}{C_{\text{BH}^+}} + \log \frac{C_C}{C_{\text{CH}^+}} - \log \frac{y_B y_{\text{CH}^+}}{y_{\text{BH}^+} y_C} \end{aligned}$$

où C_B , C_{BH^+} , C_C , C_{CH^+} représentent les concentrations en espèces correspondantes et y_B , y_{BH^+} , y_C et y_{CH^+} , les coefficients d'activité de ces mêmes espèces.

HAMMETT et ses collaborateurs ont montré que quelle que soit la base choisie la quantité $\frac{y_B \cdot y_{\text{CH}^+}}{y_{\text{BH}^+} y_C}$ était égale à l'unité, si bien que

$$\text{pK}_2^B - \text{pK}_2^C = - \log \frac{C_B}{C_{\text{BH}^+}} + \log \frac{C_C}{C_{\text{CH}^+}}$$

Il est possible de déterminer par colorimétrie, dans une telle solution, les valeurs de $\frac{C_B}{C_{\text{BH}^+}}$ et $\frac{C_C}{C_{\text{CH}^+}}$ et, connaissant pK_2^B , de calculer pK_2^C . En procédant ainsi de proche en proche les auteurs ont pu déterminer les pK d'un grand nombre d'indicateurs colorés de basicité progressivement décroissante.

HAMMETT définit alors sa fonction d'acidité H_o par la formule :

$$H_o = \log \frac{C_B}{C_{\text{BH}^+}} + \text{pK}_2^B \quad (53)$$

$$= - \log a_{\text{H}^+} - \log \frac{y_B}{y_{\text{BH}^+}} \quad (54)$$

Etant donné que le terme $\frac{y_B y_{\text{CH}^+}}{y_{\text{BH}^+} y_C}$ est toujours égal à l'unité, $\frac{y_B}{y_{\text{BH}^+}}$ est

constant quelle que soit la base étudiée.

La fonction H_0 est donc une extension vers les valeurs négatives de l'échelle thermodynamique des pH , qui est indépendante de la base choisie pour la définir.

H_0 mesure la tendance que présente une solution acide à transmettre des protons à une base, comme le pK de la base mesure son affinité pour le proton.

Connaissant les pK de sa série de bases faibles, HAMMETT a pu ensuite déterminer à l'aide de la formule (53) les valeurs de H_0 en fonction de la molalité des solutions de différents acides forts (HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 , HCl , CCl_3COOH).

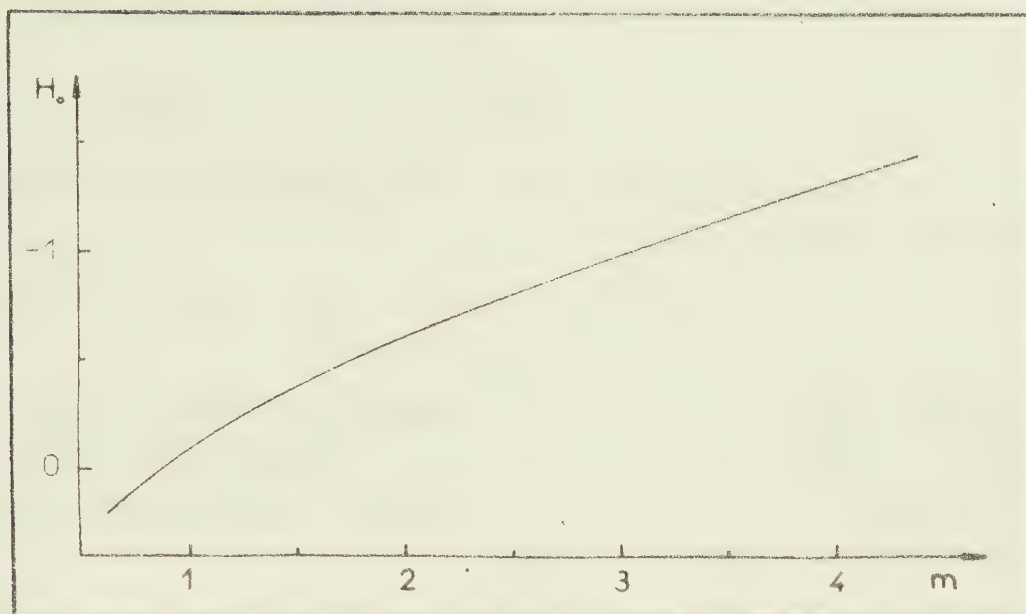
Nous avons pour notre part utilisé les valeurs de H_0 des solutions d'acide perchlorique qui sont représentées figure 28.

La détermination du pK_2 d'une base faible donnée, comme le (Pyridyl-2') thiol, découle alors directement de l'équation (52) qui peut se mettre sous la forme :

$$pK_2 = -\log a_{H^+} - \log \frac{c_{RH}}{c_{RH_2^+}} - \log \frac{y_{RH}}{y_{RH_2^+}} = H_0 - \log \frac{c_{RH}}{c_{RH_2^+}}$$

Pour l'atteindre une faible quantité de produit est dissoute dans une solution d'acide perchlorique de molalité connue, donc de H_0 connue, et les pourcentages des deux formes neutres et protonées évalués par spectrophotométrie.

Dans notre cas le (Pyridyl-2') thiol étant une base incolore nous avons remplacé le dosage colorimétrique par un dosage spectrophotométrique dans l'ultra-violet, mais il est évident que cela ne modifie en rien la méthode.



- Figure 28 -

Courbe de HAMMETT pour l'acide perchlorique

V. 1.2. - PARTIE EXPERIMENTALE.

Nous disposons d'un spectrophotomètre LERES T2D enregistreur à double faisceau. Les spectres sont effectués à température ambiante de 230 à 390 mμ dans des cuves en silice de 1 centimètre d'épaisseur, munies de bouchons rodés.

Ainsi que l'exigent les méthodes d'exploitation adoptées, nous avons tracé les faisceaux de spectres correspondant à chacun des équilibres ioniques que donnent nos produits en présence d'ions H^+ et OH^- . Pour cela on opère sur une série de solutions, de concentration identique en thiol, tamponnées à différentes valeurs du pH, de manière à passer de façon progressive de la forme entière à la forme chargée. Dans le cas de la fonction basique du (Pvridyl-2') thiol ce résultat est obtenu à l'aide de quantités convenables d'un acide fort. Toutes ces solutions sont obtenues à partir d'eau désaérée et d'une solution mère de thiol préparée dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote.

De façon à réduire au maximum le temps écoulé entre la préparation des solutions et leur passage dans le spectrophotomètre. donc de réduire

les risques d'oxydation du produit, nous avons adopté le protocole opératoire suivant :

- . Préparation de la solution mère de thiol dans la boîte à gants.
- . Préparation des solutions tampons dans les fioles jaugées de 100 ml, à la force ionique fixée
- . Addition du thiol, ajustage au trait repère, barbotage d'azote, et tracé immédiat du spectre.
- . Mesure simultanée du pH sur une autre partie de la solution à l'aide du COMPENSATOR METROHM E 388 étalonné à l'aide des tampons de BATES (24) et équipé d'électrodes mixtes METROHM U.X. qui permettent des mesures en milieu alcalin, jusqu'à pH 11 ou 12 sans correction.

On opère ainsi par séries de 6 solutions, ce qui correspond, pour la dernière fiole analysée, à un délai maximum de 40 à 60 minutes entre la préparation de la solution et le tracé du spectre. D'après notre étude cinétique (II.4) l'oxydation du produit, compte tenu de la précision de la méthode spectrophotométrique, peut être considérée comme négligeable.

En milieu nettement acide et nettement alcalin, le pH est fixé à l'aide de la quantité convenable d'une solution titrée d'acide perchlorique R.P. et de soude MERCK titrée préparée dans de l'eau désaérée.

De pH 2 à 6 on utilise une solution saturée de tartrate acide de potassium (10 ml pour 100 ml de solution) additionnée d'acide perchlorique N/10, de soude N/10 puis de soude N/100.

De pH 6 à 10, une solution de borax 0,05 M (10 ml pour 100 ml de solution) additionnée d'acide perchlorique N/10 puis de soude N/10

Aux longueurs d'onde choisies pour calculer la valeur du pK, nous avons déterminé la valeur exacte des coefficients d'extinction molaire des espèces en cause (neutre - ionisée - protonée) par vérification de la loi de LAMBERT-BEER, en fixant le pH à la valeur convenable.

Pour le calcul proprement dit des pK nous avons utilisé deux méthodes classiques dont nous rappelons brièvement le principe.

Appelons ϵ_{RH} , $\epsilon_{RH_2^+}$, ϵ_{R^-} les coefficients d'extinction molaire des formes neutre, protonée et ionisée de nos thiols et $\bar{\epsilon}$ le coefficient d'extinction molaire moyen de la solution que nous définirons comme étant le quotient de la densité optique de la solution par sa concentration c_{RH}^0 initiale en thiol (en supposant le trajet optique du faisceau lumineux dans la solution égal à 1 cm).

Comme les fonctions acides et basiques des trois dérivés soufrés envisagés sont, rappelons-le, suffisamment distinctes pour que l'on puisse les traiter de façon séparée, il vient :

- en milieu acide

$$d = \bar{\epsilon} c_{RH}^0 = \epsilon_{RH_2^+} c_{RH_2^+} + \epsilon_{RH} c_{RH}$$

$$= \epsilon_{RH_2^+} (c_{RH}^0 - c_{RH}) + \epsilon_{RH} c_{RH}$$

$$\text{d'où } c_{RH} = c_{RH}^0 \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_{RH_2^+}}{\epsilon_{RH} - \epsilon_{RH_2^+}}$$

$$\text{et } c_{RH_2^+} = c_{RH}^0 \frac{\epsilon_{RH} - \bar{\epsilon}}{\epsilon_{RH} - \epsilon_{RH_2^+}}$$

il vient alors :

$$pK'_2 = pH - \log \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_{RH_2^+}}{\epsilon_{RH} - \bar{\epsilon}} \quad (55)$$

- en milieu alcalin on montrerait de même que :

$$pK'_1 = pH - \log \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_{RH}}{\epsilon_{R^-} - \bar{\epsilon}} \quad (56)$$

La première méthode, celle de STENSTROM et GOLDSMITH (129) est une méthode graphique qui consiste à tracer la courbe représentant les variations

de $\bar{\epsilon}$, en fonction du pH et à prendre son intersection avec la droite

d'ordonnée $\frac{\epsilon_{RH} + \epsilon_{RH_2^+}}{2}$ dans un cas, $\frac{\epsilon_{RH^+} + \epsilon_{R^-}}{2}$ dans l'autre cas. Pour ces valeurs nous avons en effet respectivement :

$$\frac{c_{RH}}{c_{RH_2^+}} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{c_{R^-}}{c_{RH}} = 1 \quad \text{d'où} \quad pH = pK'_2 \quad \text{et} \quad pH = pK'_1$$

Dans le cas du pK_2 du (Pyridyl-2') thiol, le pH est remplacé par la fonction d'acidité H_o et l'on a de même $H_o = pK_2$

La deuxième méthode consiste à utiliser les formules (55) et (56) précédemment démontrées et à calculer cette fois pK' pour différentes valeurs du pH.

Dans les deux cas il est bien évident que l'on peut remplacer les coefficients d'extinction ϵ_{RH} , $\epsilon_{RH_2^+}$, ϵ_{R^-} par les quantités $d_{(RH)}$, $d_{(RH_2^+)}$ et $d_{(R^-)}$ obtenues en multipliant les coefficients ϵ correspondants par la concentration c_{RH}^0 initiale en thiol de la solution.

Il est quelquefois possible de trouver sur le spectre un domaine où l'une des deux formes en équilibre présente un coefficient d'extinction molaire important et l'autre un coefficient d'extinction molaire nul. Dans un tel cas il est possible de déterminer directement la concentration en l'une des formes et obtenir l'autre par différence.

Les valeurs trouvées sont alors portées dans la loi d'action de masse et on obtient directement la constante. C'est le cas de la forme entière du (Pyridyl-2') thiol qui présente une absorption intense à 344 mμ alors que la forme protonée n'absorbe rigoureusement pas à cette longueur d'onde.

V. 1. 3. - DETERMINATION DE LA CONSTANCE BASIQUE DU (PYRIDYL-2') THIOL

La faible basicité du (Pyridyl-2') thiol impose l'emploi de très fortes concentrations en acide perchlorique pour obtenir la transformation totale de la forme neutre en forme protonée. Pour des concentrations en acide perchlorique inférieures à 7,5, les densités optiques de la solution varient en fonction de la concentration en $HClO_4$, à partir de $c_{H^+}^0 = 7,5$ le spectre reste

inchangé. Nous en avons donc conclu que dans une solution 8 M en HClO_4 le (Pyridyl-2') thiol était entièrement sous forme protonée. Il nous était donc possible de déterminer son coefficient d'extinction molaire à une force ionique égale à 8. Mais il est bien connu qu'une variation de la force ionique entraîne une variation de la densité optique, même si la concentration de l'espèce absorbante reste constante.

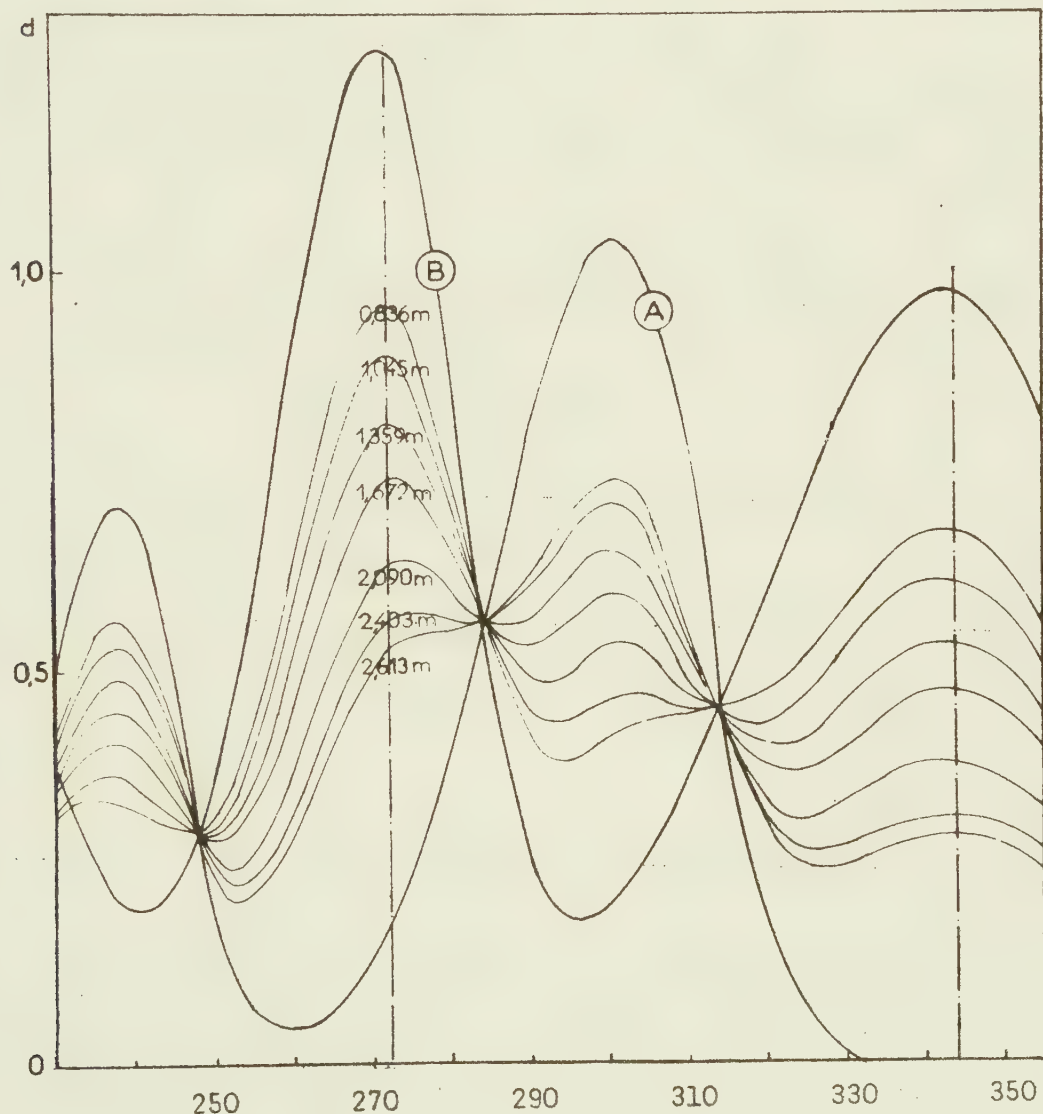


Figure 29 - Spectres ultra-violet du (Pyridyl-2') thiol en milieu HClO_4 concentré. $c_{\text{RH}}^{\circ} = 1,241 \cdot 10^{-4} \text{ M} - \mu = 2,5 (\text{NaClO}_4)$
 A : HClO_4 8 M - B : point isoélectrique.

Or la figure (29) montre que la concentration en acide perchlorique doit être comprise entre 1 et 2,5 M environ pour qu'il existe dans la solution, un rapport convenable des deux formes en équilibre. Nous nous sommes donc fixé une force ionique constante égale à 2,5 obtenue au moyen d'une solution mère 4 M en Na ClO_4 . Il était donc préférable, afin de diminuer les erreurs, de ne pas utiliser le coefficient d'extinction molaire de RH_2^+ , déterminé à une force ionique égale à 8.

Nous avons donc mesuré les densités optiques de nos solutions et appliqué la méthode de STENSTROM et COLDMITH à des longueurs d'onde pour lesquelles RH_2^+ n'absorbe que faiblement ou pas du tout, soit $\lambda_1 = 272 \text{ m}\mu$, $\lambda_2 = 344 \text{ m}\mu$.

Dans le tableau XXIV sont réunies les valeurs du coefficient d'extinction molaire des formes neutre et acide pour ces longueurs d'onde.

T A B L E A U XXIV

ϵ	$\lambda_{\text{m}\mu}$		μ
	272	344	
$\epsilon_{\text{RH}_2^+}$	2,5	1660	0
ϵ_{RH}	2,5	10 300	7 900

Pour le calcul du pK_2 nous employons, ainsi que nous l'avons déjà exposé au début de ce chapitre, l'échelle des acidités H_0 de HAMMETT. Les molalités des solutions d'acide perchlorique sont pour cela estimées graphiquement à partir des concentrations molaires mesurées, en utilisant les données de SCHMID et ESSLER (112). Les valeurs de H_0 sont alors elles aussi obtenues graphiquement à partir de la courbe de la figure (28) tracée à une échelle convenable.

TABLEAU XXV

c_{H^+}	m_{H^+}	H_0	d_{272} (1)	d_{344} (2)
0,835	0,87	+ 0,02	0,965	0,675
1,045	1,095	- 0,14	0,90	0,61
1,359	1,45	- 0,34	0,81	0,53
1,672	1,81	- 0,52	0,74	0,47
2,090	2,31	- 0,72	0,64	0,38
2,403	2,68	- 0,86	0,56	0,31
2,613	2,93	- 0,96	0,525	0,285

$$(1) c^{\circ}_{RH} = 1,242 \cdot 10^{-4} \text{ M} - d_{RH_2^+} = 0,21 - d_{RH} = 1,28$$

$$(2) c^{\circ}_{RH_2^+} = 1,242 \cdot 10^{-4} \text{ M} - d_{RH_2^+} = 0 - d_{RH} = 0,98$$

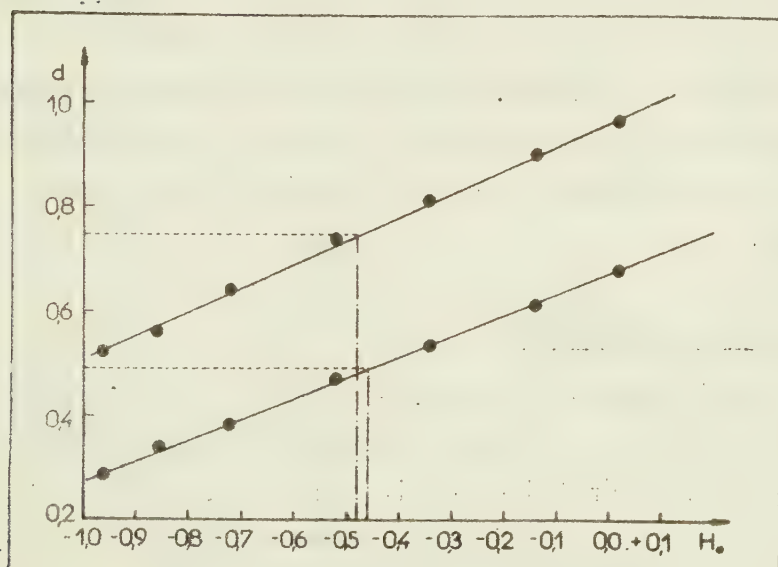


Figure 30 - Méthode de STENSTRÖM et GOLDSMITH appliquée aux résultats du tableau XXV pour le (Pyridyl-2') thiol.

La méthode de STENSTRÖM et GOLDSMITH (Figure 30) nous donne une valeur du pK_7 égale à -0,45 environ. Cette valeur est très éloignée de celles qui figurent dans la littérature (-1,38 (58), -1,07 (3)) et qui ont été obtenues en utilisant également l'échelle des acidités de HAMMETT.

Ceci peut s'expliquer en partie par l'instabilité relative des chlorhydrates et perchlorhydrates de (Pyridyl-2') thiol(cf. III B 2c)

Le faisceau de spectres de la figure (29) se déforme en effet lentement avec le temps, et il convient, pour obtenir des résultats reproductibles de tracer les spectres, comme dans le cas des thiols oxydables, dès que les solutions sont préparées. Si on les laisse reposer comme c'est d'un usage fréquent en spectrophotométrie, les valeurs de pK_2 obtenues sont très largement erronées. D'autres raisons peuvent être invoquées pour expliquer les différences considérables présentées par les valeurs de cette constante. Mais, plus que les erreurs systématiques introduites par les procédés graphiques employés (détermination de m_H^+ , H_0 , pK_2) c'est sans aucun doute la valeur choisie pour la force ionique, qui interfère certainement d'une façon très importante sur pK_2 . Signalons à ce sujet que ni JONES et Coll. (58), ni ALBERT et Coll. (3) ne donnent la valeur de la force ionique, pas plus, bien entendu qu'ils ne précisent s'ils se sont préoccupés de la maintenir constante.

Il est enfin probable (73) que les valeurs de H_0 données par les courbes de HAMMETT ne sont pas applicables à nos solutions riches en $NaClO_4$, et que cela introduit une erreur assez importante. A moins de redéterminer les échelles de HAMMETT pour des solutions contenant des quantités déterminées d'électrolytes neutres il est impossible de remédier à cette cause d'erreur. L'établissement des fonctions H_0 représente un travail beaucoup trop considérable pour que nous nous soyons attaqué à cette tâche. En outre, cette méthode ne permet d'atteindre que l'ordre de grandeur des constantes et il est vraisemblable que les variations de H_0 dues à la présence de $NaClO_4$ sont inférieures aux erreurs inhérentes à la méthode.

V. 1. 4. - DETERMINATION DES AUTRES CONSTANTES

Les calculs des pK'_1 du (Pyridyl-2') thiol. et des pK'_1 et pK'_2 des (Pyridyl-2') méthane et 2 - éthanethiol ne présentent aucune difficulté particulière, une fois adopté le protocole opératoire décrit plus haut, puisque l'on peut utiliser l'échelle classique des pH. Les faisceaux de spectres (figures 32, 33, 34) sont obtenus en milieu $KClO_4$ à une force ionique égale à 0,025.

V. 1. 4. 1. - CONSTANTE ACIDE DU (PYRIDYL-2') THIOL

Dans le tableau XXVI figurent les points isosbestiques que présentent

chacun des faisceaux en milieu acide et alcalin. (figures 29 et 32)

T A B L E A U XXVI

milieu alcalin	269 - 70 mμ	288 mμ	317 - 8 mμ
milieu acide	248 mμ	284 mμ	314 mμ

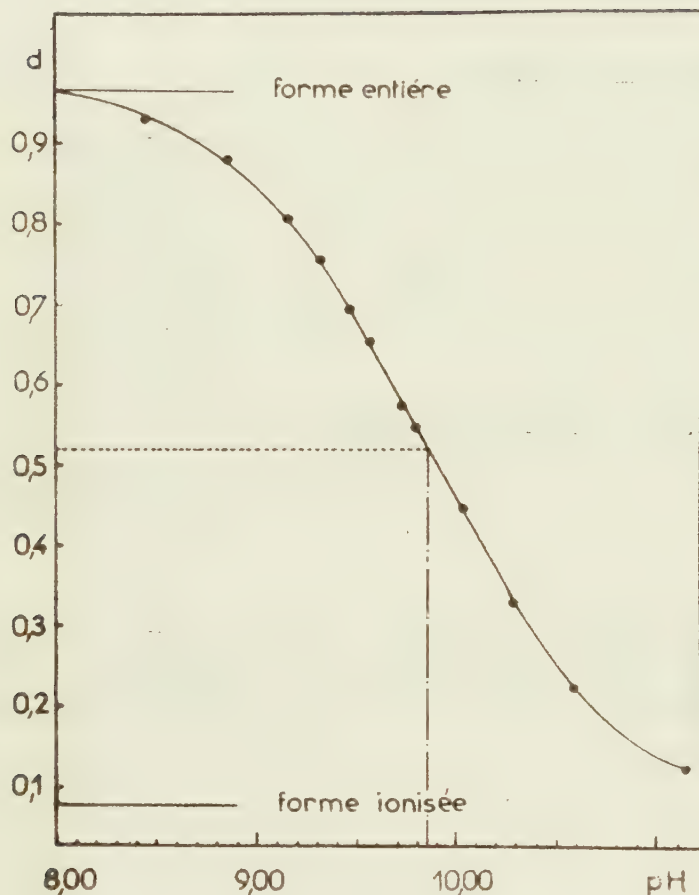
. Points isosbestiques du (Pyridyl-2') thiol

A 344 mμ, nous avons pu obtenir, avec une concentration initiale en thiol égale à $1,250 \cdot 10^{-4}$ M, les résultats suivants :

T A B L E A U XXVII

pH	d	$(d-d_{PH}) \cdot 10^3$	$(d_{(R^-)} - d) \cdot 10^3$	$-\log X (1)$	pK'_1
8,45	0,930	- 35	- 853	1,39	9,84
8,86	0,880	- 85	- 803	0,98	9,84
9,16	0,805	- 160	- 728	0,66	9,82
9,32	0,755	- 210	- 678	0,51	9,83
9,47	0,695	- 270	- 618	0,36	9,83
9,58	0,655	- 310	- 578	0,27	9,85
9,72	0,575	- 390	- 498	0,11	9,83
9,80	0,550	- 415	- 473	0,06	9,86
10,03	0,450	- 515	- 373	- 0,14	9,89
10,28	0,330	- 635	- 253	- 0,40	9,88
10,58	0,220	- 740	- 148	- 0,70	9,88
11,13	0,125	- 840	- 48	- 1,24	9,89

$$(1) X = \frac{d - d_{(RH)}}{d_{(R^-)} - d}$$



La moyenne des résultats nous donne $pK_1' = 9.85$ ($\mu_{KClO_4} = 0.025$), tandis que la méthode graphique nous donne $pK_1' = 9.86$ (figure 31)

- Figure 31 - Méthode de STENSTRÖM et GOLDSMITH appliquée aux résultats du tableau XXVII concernant le (Pyridyl-2') thiol (pK_1').

V. 1. 4. 2. - CONSTANTES DU (PYRIDYL-2') METHANETHIOL

Les longueurs d'onde de travail sont consignées, ainsi que les coefficients d'absorption molaires des différentes formes dans le tableau XXVIII.

T A B L E A U XXVIII

ϵ	$\lambda_{m\mu}$ μ	240	264
ϵ_{R^-}	0,025	6230	-
ϵ	0,025	1430	4150
$\epsilon_{RH_2^+}$	0,025	-	5600

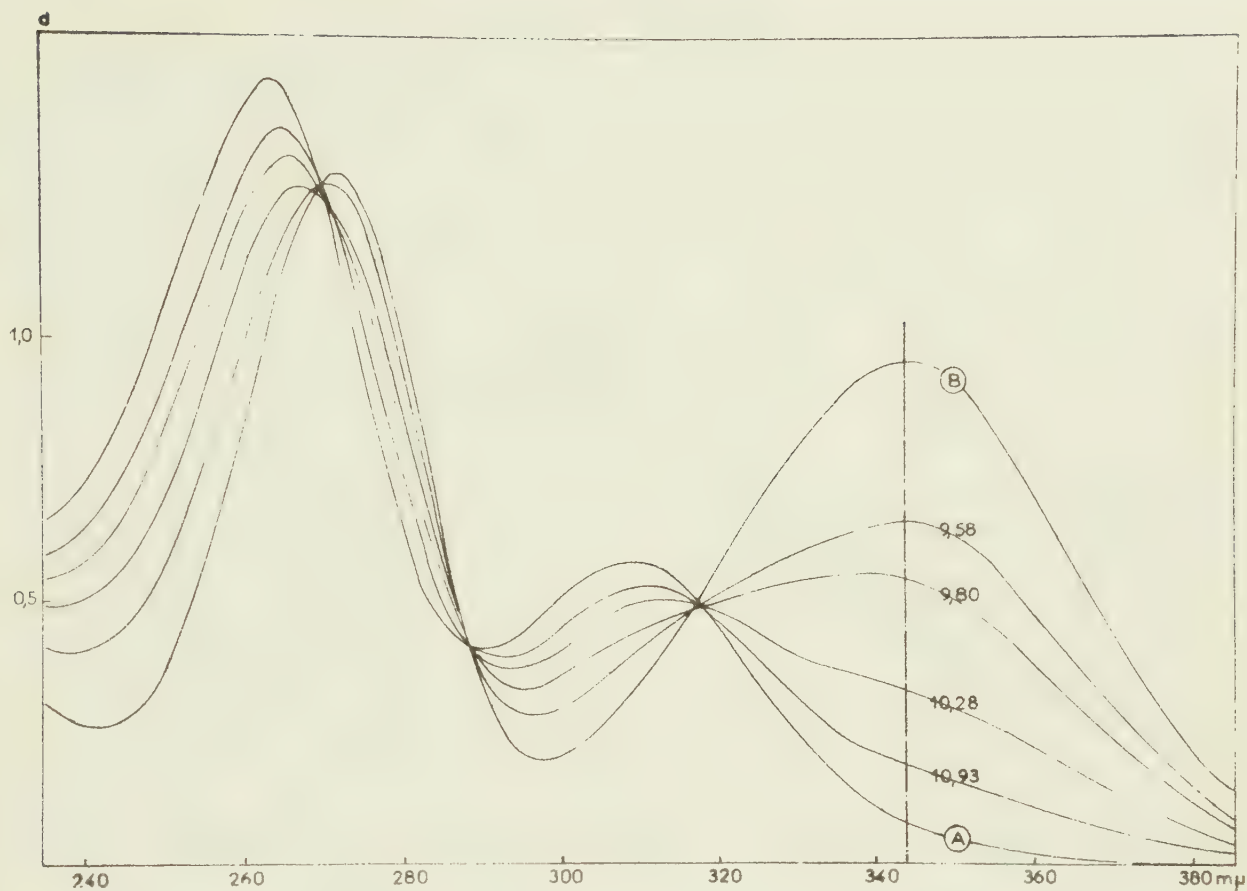


Figure 32 - Spectres d'absorption ultra-violet du (Pyridyl-2') thiol en milieu alcalin - $\mu = 2,5 \cdot 10^{-2}$ - $c^{\circ}_{RH} = 1,250 \cdot 10^{-4}$ M
A milieu alcalin - B point isoélectrique.

Les résultats du tableau XXIX ont été obtenus à partir des spectres de la figure (33). Le faible étalement des densités optiques en milieu acide explique la précision médiocre des résultats dans ce milieu.

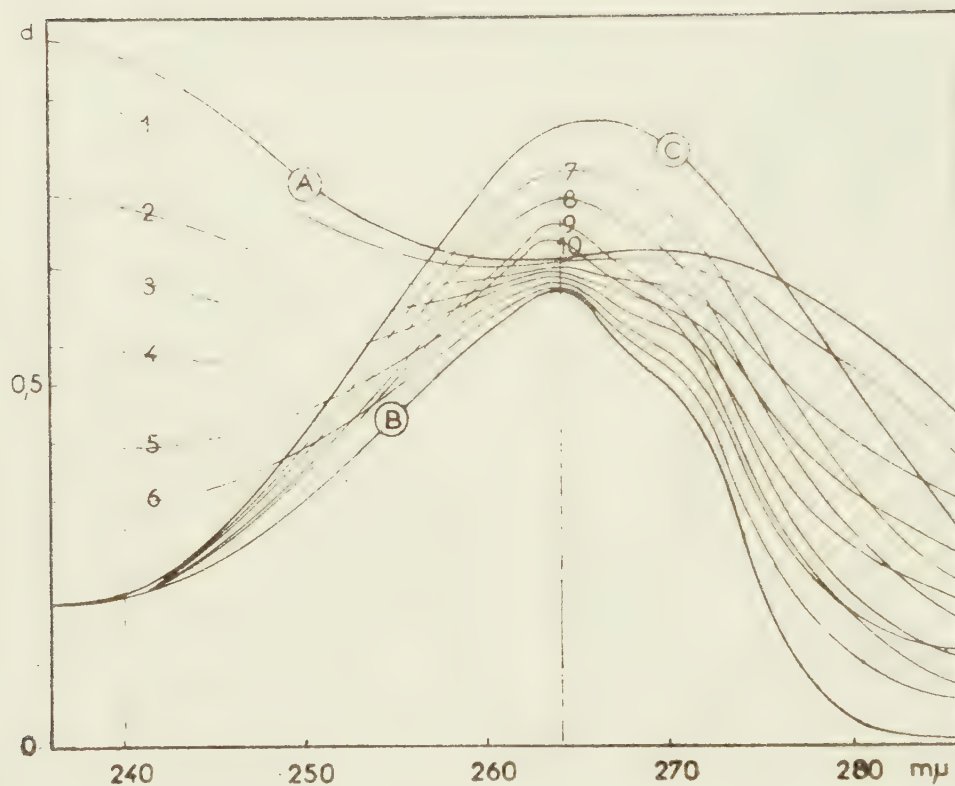


Figure 33

Spectres d'absorption ultra-violets du (Pyridyl-2') méthanthiol

A milieu alcalin B point isoélectrique C milieu acide

$\mu = 2,5 \cdot 10^{-2}$ - $c_{RH}^{\circ} = 1,529 \cdot 10^{-4}$ M - pH 1 : 9,82 , 2 : 9,40 ,
 3 : 9,17 , 4 : 8,93 , 5 : 8,60 , 6 : 8,29 , 7 : 4,20 ,
 8 : 4,45 , 9 : 4,68 , 10 : 4,875.

T A B L E A U XXIX

pH	d	(d-d _(RH))	(d _(R⁻) -d)	-log X (1)	pK' ₁	(3)	(4)
9,40	0,750	0,530	0,200	- 0,42	8,98		
9,17	0,655	0,435	0,295	- 0,17	9,00		
8,93	0,560	0,340	0,390	+ 0,06	8,99	9,00	9,00
8,60	0,420	0,200	0,530	+ 0,42	9,02		
8,29	0,340	0,120	0,610	+ 0,71	9,00		
pH	d	(d _(RH₂⁺) -d)	(d-d _(RH))	-log X (2)	pK' ₂	(3)	(4)
4,875	0,700	0,160	0,070	- 0,36	4,515		
4,68	0,725	0,135	0,095	- 0,15	4,53		
4,45	0,760	0,100	0,130	+ 0,11	4,56	4,54	4,54
4,20	0,790	0,070	0,160	+ 0,36	4,56		

(1) $X = d - d_{(RH)} / d_{(R^-)} - d$

(3) Moyenne des résultats de la colonne précédente

(2) $X = d_{(RH_2^+)} - d / d - d_{(RH)}$

(4) Par la méthode de STENSTROM et GOLDSMITH

V. 1. 4. 3. - CONSTANTES DU (PYRIDYL-2')2-ETHANETHIOL

De même que pour le (Pyridyl-2') méthanethiol nous avons groupé dans le tableau XXX, les longueurs d'onde de travail ainsi que les coefficients d'absorption molaires des différentes formes à ces longueurs d'onde.

T A B L E A U XXX

ε	λ _{mμ}		240	262
	μ			
ε _{R⁻}	0,025		6800	-
ε _{RH}	0,025		1190	4100
ε _{RH₂⁺}	0,025		-	6930

Les spectres de la figure (34) nous ont permis de calculer pK'_1 et pK'_2 . Les éléments nécessaires à ce calcul sont réunis dans le tableau XXXI.

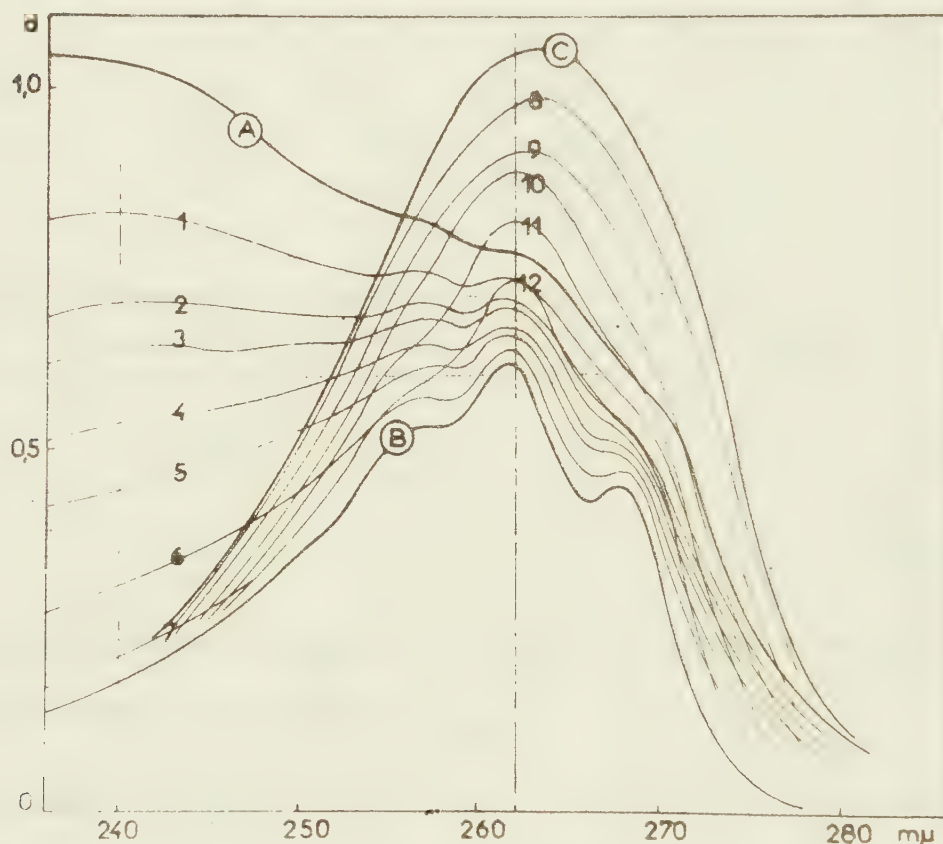


Figure 34

Spectres d'absorption ultra-violettes du (Pyridyl-2')2-éthanethiol

A milieu alcalin B point isoélectrique C milieu acide

pH	1	:	10,44	,	2	:	10,15	,	3	:	9,94	,	4	:	9,74	,
	5	:	9,53	,	6	:	9,16	,	7	:	8,58	,	8	:	4,78	,
	9	:	4,90	,	10	:	5,01	,	11	:	5,36	,	12	:	5,84	

T A B L E A U XXXI

pH	d	$(d-d_{(RH)})$	$(d_{(R^-)}-d)$	$-\log X (1)$	pK'_1	(3)	(4)
10,44	0,830	0,650	0,200	- 0,51	9,93	9,90	9,90
10,15	0,705	0,525	0,325	- 0,21	9,94		
9,94	0,640	0,460	0,390	- 0,07	9,87		
9,74	0,535	0,355	0,495	+ 0,145	9,885		
9,53	0,445	0,265	0,585	+ 0,345	9,875		
9,16	0,315	0,135	0,715	+ 0,725	9,885		
pH	d	$(d_{(RH_2^+)}-d)$	$(d-d_{(RH)})$	$-\log X (2)$	pK'_2	(3)	(4)
4,78	0,945	0,105	0,325	+ 0,49	5,27	5,25	5,26
4,90	0,915	0,135	0,295	+ 0,34	5,24		
5,01	0,885	0,165	0,265	+ 0,21	5,22		
5,36	0,735	0,235	0,195	- 0,08	5,28		

Les symboles (1) (2) (3) et (4) ont la même signification que pour le tableau XXIX.

En résumé la spectroscopie ultra violette nous a donné les résultats suivants :

T A B L E A U XXXII

Substance	μ	pK'_1	μ	pK'_2
(PYRIDYL-2') THIOL	0,025	9,85	2,5	- 0,45
(PYRIDYL-2') METHANETHIOL	"	9,00	0,025	4,54
(PYRIDYL-2') 2-ETHANETHIOL	"	9,90	"	5,25

Sauf pour le pK'_1 du (Pyridyl-2') thiol on n'observe pas une très bonne concordance entre les valeurs du tableau XXXII et celles que l'on peut évaluer à partir des figures 25 à 27 ($\sqrt{\mu} = 0,158$, de haut en bas et de gauche à droite $pK'_1 = 9,87 ; 9,06 ; 9,96$. $pK'_2 = 4,60 ; 5,27$). Ceci du reste n'a rien de très surprenant étant donné, d'une part les difficultés que l'on a à opérer de façon rigoureuse avec des corps aussi oxydables que les deux dérivés à chaîne latérale, et le peu d'aptitude, d'autre part, que présentent leurs faisceaux de spectres pour une telle détermination. Les écarts n'excèdent du reste pas 0,06 unité pK .

En outre, on ne doit pas oublier que la spectroscopie d'absorption, du moins avec les appareils de routine ordinaires, est une technique infiniment moins précise que la potentiométrie, que les solutions tamponnées ne sont pas thermostatées et qu'enfin dans les deux cas les définitions du pH ne sont pas exactement les mêmes, puisque dans le chapitre IV nous calculions celui-ci à partir d'une valeur E°_{pH} uniquement valable à force ionique nulle.

V. 2. - DISCUSSION DES RESULTATS SPECTROPHOTOMETRIQUES

Les figures 29, 32, 33 et 34 montrent la grande différence qui existe entre les familles de spectres du (Pyridyl-2') thiol et les familles de spectres des (Pyridyl-2') méthane et 2-éthanethiol.

Les spectres des (Pyridyl-2') méthane et 2-éthanethiol (figures 33 et 34) sont très voisins entre eux. Ce qui est normal, compte tenu de leur structure identique (chapitre III).

Quel que soit le pH de leurs solutions aqueuses, *ces deux produits n'absorbent pas au delà de 300 $m\mu$* ; ce qui est à reprocher à l' α Thiophénol (94) qui n'absorbe que jusqu'à 295 $m\mu$ et présente un maximum d'absorption à 235 $m\mu$.

En milieu neutre, ces produits sont caractérisés par une bande à 260 $m\mu$

encadrée de deux épaulements, plus nets (256 et 268 μ) pour le dérivé éthylé que pour le dérivé méthylé.

Par passage en milieu acide il n'apparaît aucun point isosbestique ; on constate seulement une augmentation de la densité optique vers 260 μ et la disparition des deux épaulements. Le maximum d'absorption ne se déplace que de 2 μ environ vers les grandes longueurs d'onde.

En milieu alcalin, par contre, il y a apparition d'une bande vers 230 μ , dont le maximum est difficile à localiser avec précision. Comme en milieu acide il n'apparaît aucun point isosbestique.

Le tableau XXXIII montre enfin qu'il n'y a aucun déplacement des $\lambda_{\max}$ lorsque l'on change de solvant. Ce qui corrobore les résultats de spectroscopie infra-rouge, qui attribuaient une structure identique à ces deux thiols dans tous les milieux, sans déceler de traces de liaisons hydrogène.

T A B L E A U XXXIII

Solvant \ $\lambda_{\max}$	C_5H_5 NS		C_6H_7 NS	C_7H_9 NS
H ₂ O Point isoélectrique	271 (a)	344 (a)	264	262
ALCOOL	286 (b)	363 (b)	264	262
CYCLOHEXANE	291	369	262	261

Longueur d'onde des maxima d'absorption des thiols dans différents solvants

(a) Litt. (58) : 271, 340 (b) Litt (69) : 283-6, 355-63
 Litt. (3) : 273, 344

Pour le (Pyridyl-2') thiol (Figures 29 et 32) on note, par contre :

. Un déplacement considérable des maxima d'absorption quand on passe du milieu neutre au milieu acide ou au milieu alcalin.

. L'existence dans les deux cas de points isosbestiques très marqués

(Tableau XXVI)

. Un phénomène de déplacement des maxima d'absorption quand on passe des solutions aqueuses au point isoélectrique, aux solutions éthyl-
liques et cyclohexaniques (Figure 35 et tableau XXXIII).

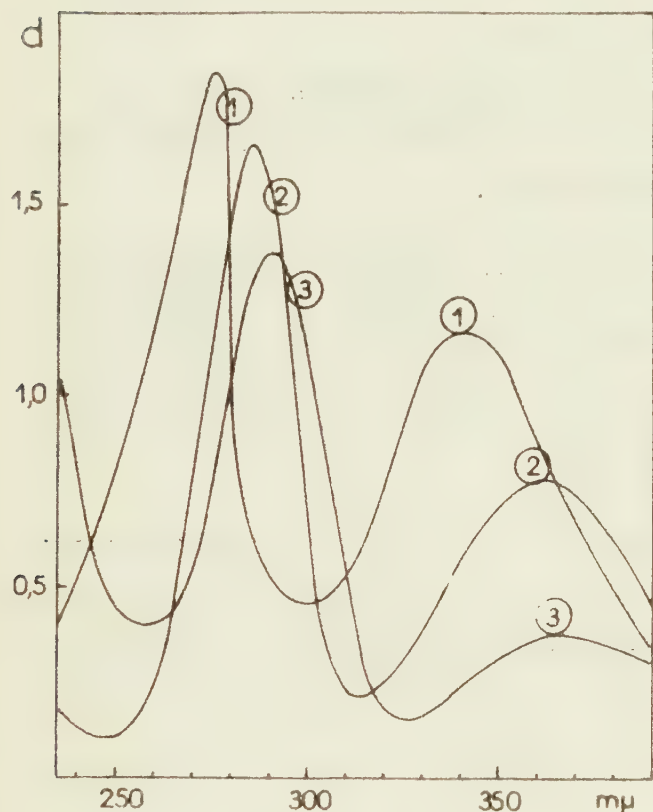


Figure 35 - Spectres du (Pyridyl-2') thiol

1 en solution dans H_2O au point isoélec-
trique 2 en solution éthyl-
trique 3 en
solution cyclohexanique.

Le déplacement des lon-
guezurs d'onde des maxima en fonc-
tion de la polarité du solvant
(qui va en croissant du cyclo-
hexane à l'eau) correspond, sans
aucun doute, au changement de
forme moléculaire. mis en éviden-
ce au cours du chapitre III, que
subit le (Pyridyl-2') thiol quand
on passe d'une solution aqueuse
(monomère) aux solutions organi-
ques (dimère). Remarquons seule-
ment, que dans ce cas précis, la
spectroscopie ultra-violette se-
montre plus sensible que la spec-
troscopie infra-rouge, avec la-
quelle on obtenait, à partir des
mêmes solvants (figure 19 - la
cyclopentanone remplaçant le
cyclohexane) des spectres presque
identiques.

En ce qui concerne les
solutions aqueuses des formes chargées du (Pyridyl-2') thiol, on peut remar-
quer figures 29 et 32,

. qu'il n'existe pas de maxima d'absorption au-delà de 350 mμ (330
mμ pour la solution aqueuse alcaline)

. qu'en milieu neutre au contraire ce produit présente une forte
bande à 344 mμ. D'après ce que nous venons d'exposer pour les deux dérivés à

chaîne latérale, ceci confirme nos résultats infra-rouge et l'existence de ce thiol sous forme aromatique, et non pas thione (344 μ), en milieu acide et alcalin.

JONES et KATRITZKY (58) en 1958 en étaient arrivés à la conclusion que ces déplacements de bandes observés pour de nombreux produits analogues au (Pyridyl-2') thiol, en fonction du pH, étaient pour ceux-ci des preuves de leur existence sous forme thione à l'état neutre. Ainsi se trouve confirmé par une explication plausible ce qui n'était à l'origine qu'une simple remarque.

CHAPITRE VI

ETUDE DES CHELATES DE Zn (II), Cd (II), Pb (II),

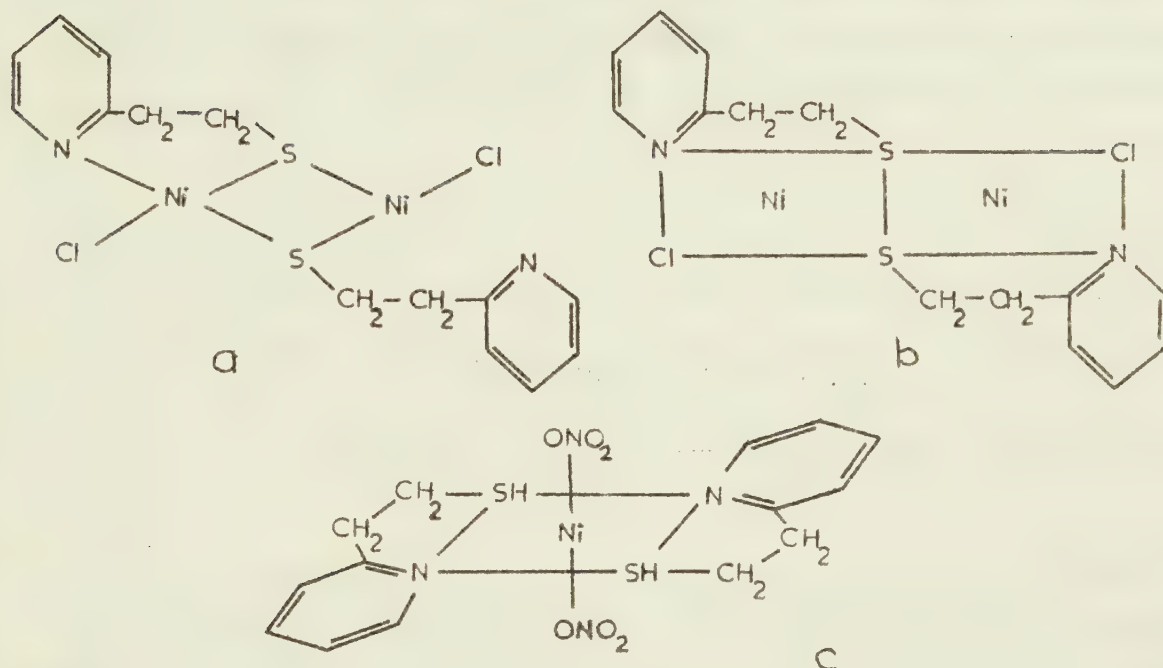
Ni (II), Hg (II) et Ag (I)

A condition de se comporter comme des agents chélatants du type N - S, c'est à dire de donner naissance à des chélates dans lesquels l'atome métallique est soudé à la molécule organique par l'intermédiaire des atomes de soufre et d'azote, les (Pyridyl-2') thiol, méthanethiol et 2-éthanethiol doivent respectivement conduire à des dérivés métalliques comportant un cycle de chélation à 4, 5 et 6 chaînons. Outre l'intérêt biologique, déjà signalé dans notre introduction, que doivent présenter de tels transporteurs de métaux, ces trois coordinats se prêtent donc admirablement bien à une étude comparative des chélates soufrés en fonction de ce facteur primordial de leur stabilité ou'est la grandeur du cycle formé. Il est paradoxal de constater, qu'alors que les chélates d'un produit stable et relativement facile à synthétiser comme le (Pyridyl-2') thiol sont à peine cités dans la littérature (81 - 105), ceux du (Pyridyl-2') 2-éthanethiol, d'un abord et d'un maniement pourtant infiniment plus délicats, font l'objet de deux études physicochimiques conséquentes.

Ces deux études sont du reste, l'une et l'autre, fort récentes puisque la première (143) date du mois de juin 1963 et que la seconde (139) a été publiée au cours de la rédaction finale de ce travail. WRATHALL et BUSCH (143) se sont particulièrement intéressés à l'éventuelle formation de ponts soufrés dans les chélates de Pt (II), Pd (II), Ni (II) et un peu de Co (II). Ils proposent pour ceux-ci des formules qui dépendent, comme c'est souvent le cas, de leur mode d'obtention : en solution méthanolique neutre, ils aboutissent à des composés polynucléaires du type $M_3L_4X_2$ (dans lesquels M représente le cation, L le coordiat sous forme ionisée C_7H_8NS , et X l'anion NO_3 ou ClO_4^-) et $M_2L_2Cl_2$, tandis qu'en milieu ammoniacal, ils obtiennent des complexes du type ML_2 .

UHLIG et HEINRICH (139) qui pour leur part ne se sont penchés que sur les dérivés du Nickel (II), décrivent eux-aussi un complexe interne dimère $Ni_2L_2X_2$ obtenu en solution alcoolique. Si tous ces Auteurs s'accordent pour lui attribuer une structure plane carrée, par contre les formules développées qu'ils adoptent diffèrent sensiblement. WRATHALL et Coll. , en s'appuyant sur des réactions spécifiques prouvant le pontage des deux atomes de soufre, préconisent logiquement la formule (a) du tableau XXXIV , tandis que UHLIG et HEINRICH proposent curieusement la formule (b).

T A B L E A U X X X I V



Toujours en milieu alcoolique neutre. en présence de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, les Auteurs sont cette fois en désaccord apparent puisque UHLIG et HEINRICH décrivent un chélate bleu ciel de formule $\text{Ni} (\text{C}_7\text{H}_9\text{NS})_2 (\text{NO}_3)_2$ (Tableau XXXIV(c)), dans lequel le dérivé soufré conserve son hydrogène mobile (I.R.) sans aucun point commun avec le chélate brun-rouge $\text{Ni}_3\text{L}_4 (\text{NO}_3)_2$ précédent. On remarque cependant qu'ils obtiennent initialement en solution alcoolique un précipité brun sombre et que ce n'est que par addition répétée d'éther dans la solution mère filtrée, qu'ils aboutissent à ce composé bleu ciel. Ces Auteurs décrivent également un chélate du type Ag L.

Nous n'avons pas abordé dans ce travail, l'étude de la chélation de nos trois coordinats en milieu organique, mais nous nous sommes limité à l'obtention des chélates de $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ et $\text{Ag}(\text{I})$ en solutions aqueuses. Nous nous sommes attaché à en déterminer la composition stoechiométrique et l'ordre des stabilités ioniques par la méthode de CHABEREK (28). La très faible solubilité dans l'eau de ces produits ne nous

a pas autorisé à calculer les constantes correspondantes. Ces résultats potentiométriques nous ont permis ensuite de les isoler en nous plaçant à la valeur du pH la plus favorable à leur formation. L'analyse thermopondérale nous a enfin donné l'ordre des stabilités thermiques de ces chélates tandis que les résultats de spectrographie infra-rouge pouvaient être rapprochés utilement de ceux du chapitre III sur les agents chélatants eux-mêmes.

VI.1. - PARTIE EXPERIMENTALE

Nous disposons d'un potentiomètre enregistreur METROHM E 336 équipé d'une électrode en verre Tacussel TCB 10 et d'une électrode de calomel C 10. L'ensemble est étalonné à l'aide des tampons de BATES (24). Toutes les neutralisations sont faites sous atmosphère d'azote.

Les courbes thermogravimétriques sont réalisées à l'aide d'une thermobalance A.D.A.M.E.L. Th 59 à enregistrement graphique, soit à l'air, soit en atmosphère d'azote. Le programme d'élévation de la température est uniformément maintenu à 150° C par heure. Les pertes de poids enregistrées sont de l'ordre de 200 mg ce qui représente environ 170 millimètres sur le papier d'enregistrement.

Les résidus et les produits intermédiaires de décomposition thermique, sont identifiés par analyse radiocristallographique et indexation des raies des clichés DEBYE - SCHEPFRER, effectués en utilisant le montage SEEMAN - BOHLIN avec la raie $\lambda K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ du cuivre. La largeur des raies des clichés permet en outre une estimation qualitative du degré d'organisation des produits minéraux résiduels.

Les spectres infra-rouges sont réalisés sur les produits isolés à l'état solide sous forme de pastilles de KBr, préparées selon la technique classique. Nous disposons, comme pour l'étude du chapitre III, du spectrographe LEITZ à

double faisceau équipé du réseau II de 5000 à 1100 cm^{-1} et d'un prisme en KBr de 415 à 770 cm^{-1} .

Les solutions de sels métalliques sont obtenues à partir des produits suivants : sulfate de Zn (II) R.P., Nitrate de Pb (II) pur cristallisé PROLABO, sulfate de cadmium (II) R.P., sulfate de Nickel (II) R.P., chlorure de mercure (II) R.P., Nitrate d'argent (I) R.P.

Le (Pyridyl-2') disulfure est préparé par addition goutte à goutte d'une solution d'iode à la solution aqueuse de (Pyridyl-2') thiol (67). Il se forme un précipité blanc beige de disulfure, lavé à l'eau et séché sous vide.

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$ Calc % : C 54,55 H 3,64 N 12,73

Tr % : 54,19 3,61 12,59

F = 56° C (Litt. (123) : 51 - 2 °C)

VI. 2. - ETUDE POTENTIOMETRIQUE - Etablissement des formules

Les trois coordinats, ainsi qu'il fallait s'y attendre pour des composés soufrés pauvres en groupements hydrophyles, engendrent tous des chélates très peu solubles dans l'eau. Au cours des dosages par la soude des mélanges de cation et d'agent chélatant, imposés par la méthode de CHABEREK, et bien que la concentration en ion métallique ne soit que de 10^{-3} M, la précipitation des chélates se manifeste dans la plupart des cas, dès le virage correspondant à leur formation. Une seule exception, le bis (Pyridyl-2')-2-éthanethiolato-nickel (II) qui est encore soluble à ces concentrations. La formation de ces précipités ne gêne du reste en aucune façon les dosages, dont les courbes sont excellentes, très reproductibles et dépourvues des incohérences qui accompagnent par exemple le dépôt des hydroxydes métalliques.

Rappelons que la méthode de CHABEREK permet, à partir d'agents

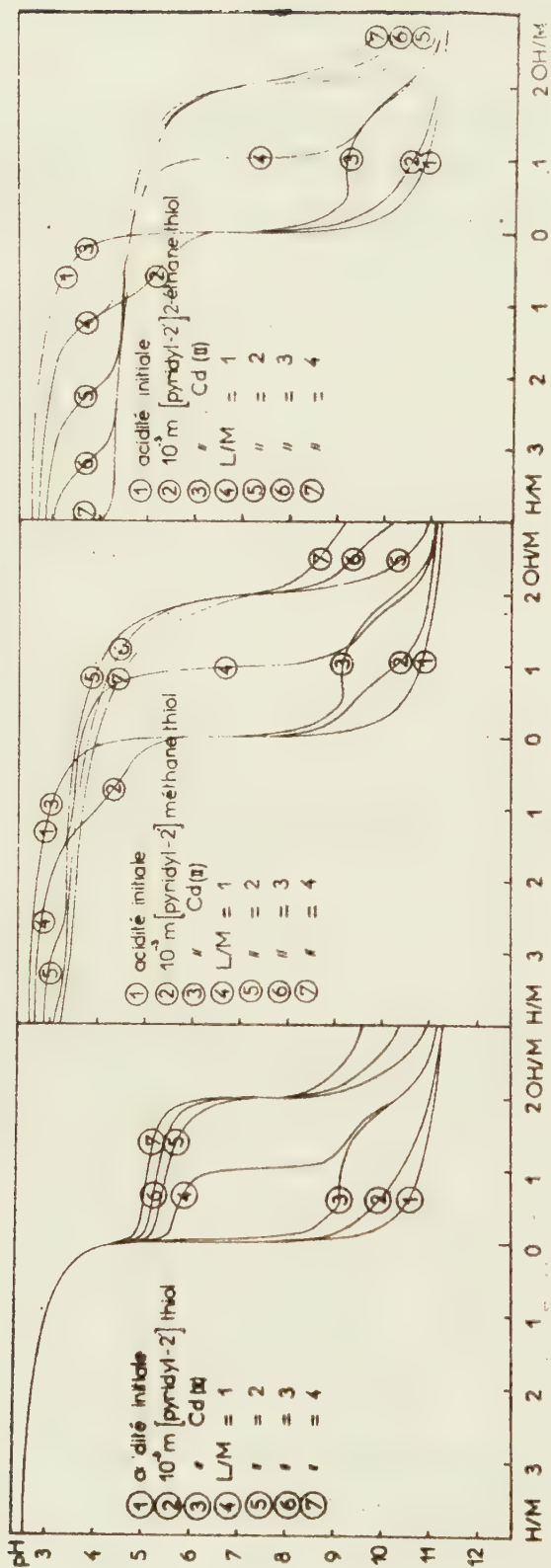


Figure 36

Méthode de CHABEREK appliquée au bis (Pyridyl-2') thiolato, méthanethiolato et 2-éthanethiolato cadmium (II) .

chélatants "acides". c'est à dire d'agents chélatants qui libèrent des protons lors de leur chélation, d'établir par des raisonnements simples, la formule des complexes obtenus en se fondant sur le nombre d'ions H^+ libérés par atome de métal, pour différents rapports L/M.

Les courbes de neutralisation qui représentent la variation du pH de la solution en fonction du nombre de mûles de soude consommées par mûle de cation (OH/M), en prenant comme origine le point de neutralisation de l'acidité initiale, s'interprètent ainsi aisément en admettant que chaque molécule coordonnée de nos produits soufrés libère un proton.

Toutes les solutions (100 ml) contiennent une concentration en cations métalliques égale à 10^{-3} M une acidité initiale égale à $4 \cdot 10^{-3}$ M en acide perchlorique et des quantités d'agents chélatants correspondant à des rapports L/M allant de 0,5 à 5.

VI. 2. 1. - NICKEL (II) - CADMIUM (II) - ZINC (II) - PLOMB (II)

Avec ces quatre cations on obtient des faisceaux de courbes de neutralisation qui peuvent être interprétés comme ceux de la figure (36). Ils prouvent sans ambiguïté, dans chaque cas, la formation d'un chélate insoluble de formule ML_2 .

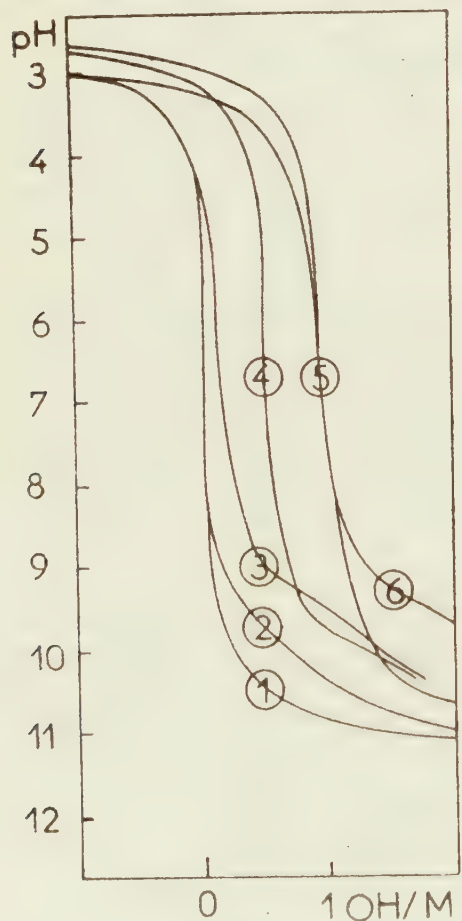
Pour un rapport L/M = 1 les courbes (4) présentent deux inflexions pour OH/M = 1 et 2. La première correspond à la neutralisation des protons libérés par la chélation sous forme ML_2 de la totalité du coordinat en solution. La deuxième à la précipitation de l'excès de cation, sous forme d'hydroxyde $M(OH)_2$, la courbe rejoignant alors celle qui représente la précipitation du cation seul (courbe (3) $C_M = 10^{-3}$ M).

Pour les rapports supérieurs, courbes (5) (6) (7), on observe encore une inflexion pour OH/M = 2 correspondant à la fin de la précipitation du cation sous forme ML_2 , suivie de la neutralisation de l'excès de thiol restant en solution. Pour le rapport L/M = 3 en particulier, la courbe de neutralisation de l'excès de thiol (pK'_1) est décalée de 2 OH/M par rapport à la courbe de neutralisation du thiol seul (courbe (2) $C_L = 10^{-3}$ M).

Pour le(Pyridyl-2') thiol dont le pK'_2 est très faible ($\sim - 0,50$)

la fixation du proton sur l'azote nucléaire, accompagnée du passage de la forme "thione" à la forme "thiol", n'apparaît pas sur la figure. Au contraire les pK'_2 des deux dérivés à chaîne latérale sont suffisamment élevés, pour que ceux-ci soient à l'état protoné dans les solutions initiales. Quand les chélates se forment à un pH supérieur au pH de neutralisation de ces protons (comme c'est le cas pour le Cd (II)), les courbes correspondant au rapport $L/M = 1$ présentent alors la même inflexion que la courbe de neutralisation du thiol seul (courbe (2)) pour $OH/M = -1$ ou $H/M = +1$. Lorsque la proportion de thiol augmente, l'inflexion se déplace normalement vers la gauche. Le phénomène s'observe plus nettement pour le dérivé à chaîne en C_7 qui a le pK'_2 le plus élevé.

En solution aqueuse, on aboutit donc à un composé parfaitement défini, comprenant deux molécules d'agent chélatant pour un cation métallique. Quand le rapport L/M est inférieur à 2 le complexe ML_2 se forme également. Le chélate ML s'il existe, n'est pas assez stable pour pouvoir être isolé.



VI. 2. 2. - ARGENT (I) (figure 37)

Pour le rapport $L/M = 0,5$ les courbes (4) présentent une inflexion pour $OH/M = 0,5$ correspondant à la formation du chélate ML_2 ; elles rejoignent ensuite sensiblement celle de la neutralisation d'une solution de Ag (I) seul (courbe (3), $C_{Ag} = 10^{-3} M$) ce qui correspond à la précipitation de l'excès d'argent sous forme d'oxyde. Pour les rapports égaux ou supérieurs à 1, les courbes

Figure 37 - Méthode de CHABEREK appliquée au (Pyridyl-2') thiolato argent (I). Pour les trois coordinats les courbes sont identiques (1) acidité initiale, (2) (Pyridyl-2') thiol ($C_L = 10^{-3} M$), (3) Ag(I) ($C_M = 10^{-3} M$), (4) $L/M = 0,5$, (5) $L/M = 1$, (6) $L/M = 2$.

présentent toutes un saut pour $OH/M = 1$. suivi selon les cas. de la neutralisation de l'excès de thiol. Pour le rapport $L/M = 2$ on observe en particulier un décalage de la courbe de neutralisation de cet excès, de 1 OH/M par rapport à la courbe (2) de neutralisation du thiol seul.

Les chélates d'argent se forment à un pH très bas; l'acidité initiale, des mélanges L/M , renforcée par la libération des protons du thiol chélaté, est beaucoup plus forte que pour les cations précédents. La fonction basique des deux coordinats à chaîne latérale est donc entièrement masquée.

En solution aqueuse il y a formation d'un composé bien défini comprenant une môle d'agent chélatant par môle de cation métallique.

VI. 2. 3. - MERCURE (II) (figure 38)

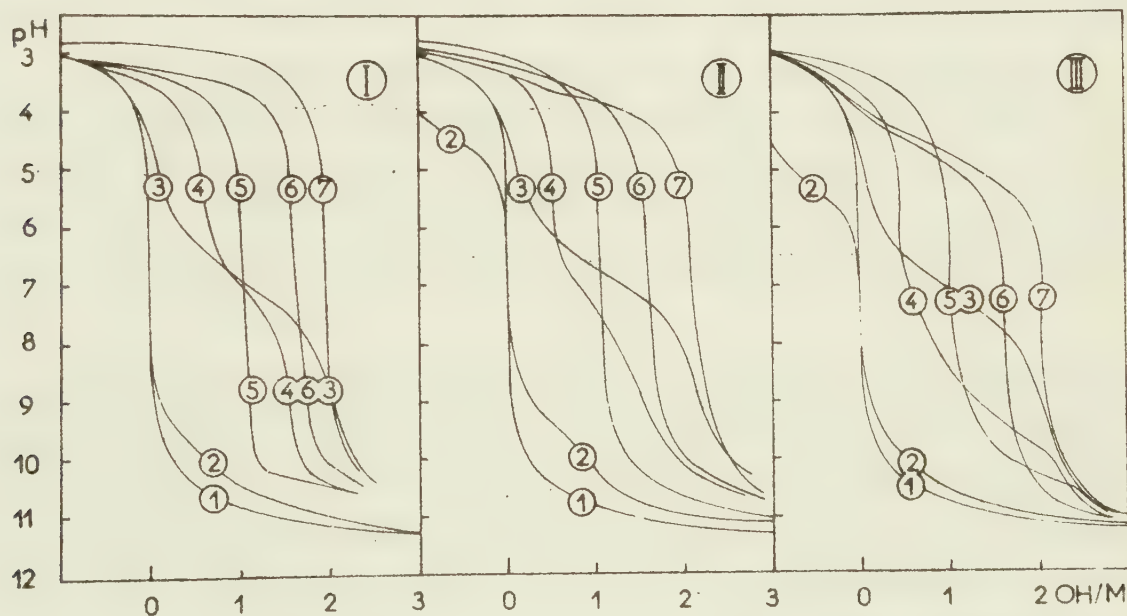


Figure 38 - Méthode de CHABEREK appliquée aux chélates obtenus à partir des (Pyridyl-2') thiol (I), (Pyridyl-2') méthanethiol (II), (Pyridyl-2') 2-éthane-thiol (III) - (1) acidité initiale - (2) Coordinat ($C_L = 10^{-3}$ M)
 (3) Mercure II ($C_M = 10^{-3}$ M) - (4) $L/M = 0,5$ - (5) $L/M = 1$ - (6) $L/M = 1,5$
 (7) $L/M = 2$

Avec le mercure (II) et pour des rapports L/M inférieurs à 2, les figures 38 (I), (II) et (III) montrent que les courbes de CHABEREK sont d'une interprétation beaucoup plus délicate que pour les autres cations déjà envisagés. Nous avons renoncé à formuler des hypothèses quant à la nature des espèces formées dans ces conditions car l'analyse chimique n'a jamais permis de les confirmer. En particulier, il nous a été impossible d'isoler à l'état solide le composé du type ML que la figure 38 (I) pourrait laisser prévoir.

Par contre, pour des rapports L/M supérieurs ou égaux à 2, les courbes traduisent de façon très nette la formation d'un composé isolable et bien défini du type ML_2 , pour lequel les dosages d'azote et de mercure sont concordants (Tableau XXXV). Nous nous sommes donc limité à l'étude de ce seul dérivé. L'identification des espèces formées dans un domaine du rapport L/M inférieur à 2, nécessiterait des études très importantes qui sortiraient du cadre de ce travail.

VI. 3. - ISOLEMENT DES CHELATES A L'ETAT SOLIDE

Tous les chélates sont isolés en neutralisant par la soude le mélange des solutions aqueuses de coordinat et de cation, dans les proportions correspondant à leur composition stoechiométrique. On suit le pH des solutions avec une électrode en verre en s'appuyant sur les courbes de titrations précédentes pour obtenir un rendement maximum. En aucun cas le pH des solutions finales n'excède une valeur égale à 9.

Tous les chélates du (Pyridyl-2') thiol ainsi que ceux obtenus à partir du (Pyridyl-2') méthanethiol et du zinc (II), du cadmium (II), du nickel (II) et de l'argent (I) se préparent sans difficulté. Les précipités, bien cristallisés, sont faciles à laver, à filtrer et à sécher. Il en est tout autrement avec le plomb (II) et le mercure (II) pour le (Pyridyl-2') méthanethiol ainsi

que pour tous les chélates du (Pyridyl-2') 2-éthanethiol excepté celui de nickel (II).

Au cours de l'addition de soude, tous ces produits précipitent sous forme amorphe, pour donner rapidement des huiles visqueuses qui adhèrent au fond de la cellule dans laquelle on opère. Après des lavages répétés à l'eau suivis d'un séchage énergique sous vide et sous P_2O_5 pendant 24 heures, certains cristallisent (bis (Pyridyl-2') méthaneethiolato plomb (II) et mercure (II), (Pyridyl-2') 2-éthanethiolato argent (I) et bis (Pyridyl-2') 2-éthane-thiolato zinc (II)). Pour le bis (Pyridyl-2') 2-éthanethiolato cadmium (II), nous avons eu recours à une dissolution à chaud dans l'alcool suivie d'une évaporation sous vide. Aucun traitement (vide à 10^{-3} mm de mercure à $50^\circ C$, dissolution dans l'alcool ou l'éther) ne permet de venir à bout des dérivés du plomb (II) et du mercure (II) qui se présentent, l'un sous forme d'un produit cireux vert-jaune, l'autre sous forme d'un liquide incolore très visqueux.

La composition de tous ces chélates a été vérifiée par dosage du carbone, de l'azote et de l'hydrogène (Tableau XXXV). Le pourcentage de métal, nous le verrons un peu plus loin, est obtenu soit par dosage thermopondéral, soit par dosage chimique. Pour les chélates du mercure nous avons dû renoncer à doser le carbone et l'hydrogène pour des raisons techniques. (Réduction à l'état de Hg métallique et vaporisation).

Certains de ces chélates étant soumis à des traitements deshydratants brutaux, nous avons abandonné l'espoir de rechercher au cours de l'analyse thermopondérale, le nombre de molécules d'eau pouvant se fixer sur l'atome métallique ; nous les avons tous séchés sous vide et sous P_2O_5 . Une exception cependant a été faite pour le bis (Pyridyl-2') thiolato nickel (II).

Tous les chélates isolés à l'état solide sont assez stables dans le temps, sauf les dérivés de l'argent pour les coordinats à chaîne latérale, et du mercure pour le premier terme, qui brunissent rapidement à la lumière. Au bout d'un laps de temps assez long (plusieurs mois) la plupart des chélates, blancs lors de leur préparation, jaunissent cependant légèrement.

TABLEAU XXXV

CATION	FORMULE	COULEUR (1)	M %		C %		H %		N %		T°C (3)
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
Zn(II)	$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_2$	Jaune Pâle	22,88	23,1	42,02	-	2,82	2,68	9,80	9,96	320
	$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NS})_2$	Blanc	20,84	21,2	45,92	44,82	3,86	3,79	8,93	8,81	170
	$\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_8\text{NS})_2$	Blanc	19,13	18,8	49,18	48,35	4,71	4,66	8,20	-	110
Cd(II)	$\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_2$	Jaune Pâle	33,77	33,3	36,09	36,14	2,42	2,58	8,42	8,33	290
	$\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NS})_2$	Blanc	31,15	31,4	39,94	39,62	3,35	3,20	7,77	7,73	170
	$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_8\text{NS})_2$	Blanc	28,91	29,3	43,24	42,11	4,14	4,18	7,21	-	180
Pb(II)	$\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_2$	Jaune vif	48,46	49,1	28,09	28,02	1,88	2,02	6,55	6,66	260
	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NS})_2$	Vert jaune	45,48	46,2	31,63	-	2,66	2,49	6,15	6,26	150
	$\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_8\text{NS})_2$	Vert jaune (cireux)	42,85	44,0	34,76	-	3,33	-	5,79	-	160
Ni(II)	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_2$	Vert jaune	21,3	20,8	43,03	-	2,89	2,92	10,04	9,58	260
	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NS})_2$	Vert noir	19,11	19,3	46,92	-	3,84	3,86	9,12	9,28	150
	$\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8\text{NS})_2$	noir	17,52	17,7	50,16	-	4,80	4,73	8,36	8,19	160
Ag(I)	$\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})$	Jaune pâle	49,47	49,7	27,51	-	1,83	1,67	6,42	6,65	260
	$\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NS})$	Jaune vif	46,49	46,6	31,02	-	2,59	2,43	6,03	6,21	140
	$\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_8\text{NS})$	Jaune pâle	43,84	43,7	34,13	33,77	3,25	3,32	5,69	5,77	150
Hg(II)	$\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_2$	Blanc	47,65	47,7	28,53	-	1,91	-	6,65	6,47	200
	$\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_6\text{NS})_2$	Blanc	44,68	44,5	32,09	-	2,69	-	6,24	6,08	130
	$\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_8\text{NS})_2$	Liquide incolore	42,05	41,1	35,24	-	3,38	-	5,87	-	130

(2)

- (1) Les couleurs sont celles des produits isolés à l'état solide et sec
 (2) Le dosage par KSCN en présence d'ions Fe(III) est gêné par la coloration jaune de la solution
 (3) Température de début de décomposition des chélates choisie au moment où la courbe quitte tangentiellement l'horizontale.

VI. 4. - ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DES
CHELATES

VI.4.1. - A L'AIR

La décomposition thermique des thiolates métalliques à l'air conduit respectivement à ZnO , CdO , NiO , $\text{SO}_4\text{Pb} - \text{PbO}$ et Ag . Le poids de ces résidus, identifiés par diffraction X, compte tenu de ceux des prises d'essai, permet de calculer le pourcentage en poids du métal dans les chélates considérés (Tableau XXXV). On effectue pour les isoler un palier thermique d'une heure aux températures suivantes : Cd 950 °C, Zn 750 °C, Pb 800 °C, Ni 800 °C et Ag 900 °C.

L'identification des produits de décomposition intermédiaires est réalisée en effectuant des prélèvements aux températures intéressantes, sur un deuxième échantillon, soumis à un programme de dégradation thermique identique.

Pour les dérivés du mercure (II), ce métal, ainsi que son oxyde, étant beaucoup trop volatils pour se prêter à ce genre de dosage, nous avons adopté la méthode classique au thiocyanate de potassium (29).

VI.4.1.1.- PLOMB (II)

Après la décomposition vers 260° C du bis (Pyridyl-2')thiolato plomb (II), en passant par l'intermédiaire du sulfure de plomb, (figure 39) on observe une reprise de poids de l'échantillon vers 600 - 700° C. Cette reprise de poids correspond à la formation de sulfate de plomb basique $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$, jaune vif, identifié par son diagramme X (A.S.T.M. 6-0275) et volatilisé sans décomposition apparente vers 900 °C. Les pourcentages en poids des chélates de plomb (Tableau XXXV) sont calculés à partir de ce composé.

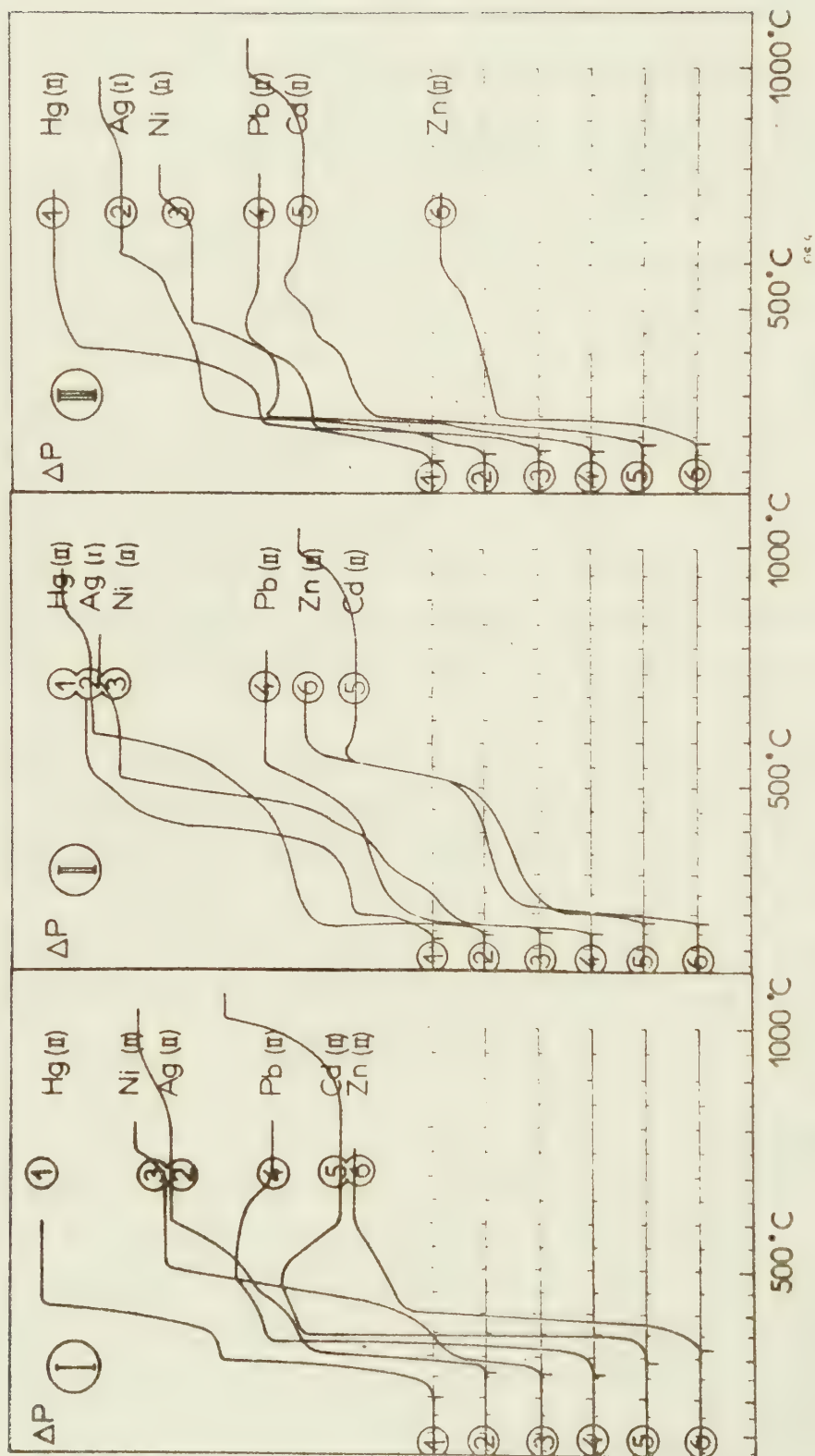


Figure 39 - Courbes de décomposition thermique des chélates de (Pyridyl-2') thiol (I), (Pyridyl-2') méthanethiol (II) et (Pyridyl-2') 2-éthanethiol (III).

Les courbes de décomposition des deux autres chélates de plomb (II) sont moins caractéristiques ; on identifie cependant les mêmes produits intermédiaires et finaux.

VI.4.1.2.- CADMIUM (II)

Pour les trois chélates contenant du cadmium (II) on observe également une reprise de poids vers 500 - 600 °C. Avant celle-ci les clichés révèlent, à 550° C, la présence de sulfure de cadmium hexagonal jaune (greenockite) accompagné ou non de traces de sulfate. Le gain en poids de l'échantillon correspond certainement à la formation de sulfate basique, $\text{CdSO}_4\text{-CdO}$, décrit par PASCAL (93) mais qui ne peut être identifié de façon certaine car son diagramme X ne figure pas dans la littérature.

Les pourcentages de cadmium (II) calculés à partir de cette formule donnent des résultats légèrement trop forts (35 et 35,5% pour 33,8%). Signalons cependant que ce produit n'était pas pesé mais que son poids était évalué à partir de la courbe de décomposition, ce qui est infiniment moins précis.

Vers 850°C, ce sulfate se décompose pour donner CdO facilement identifiable.

VI.4.1.3. - NICKEL (II)

Après leur décomposition accompagnée de la formation de sulfure, les chélates de nickel (II) présentent tous une courbe de décomposition se terminant par deux paliers. Le premier (jusqu'à 650 °C) correspond à une poudre grise dans laquelle les diagrammes X révèlent la présence d'un mélange de NiSO_4 et de NiO, le deuxième (à partir de 700 - 750 °C) à l'oxyde NiO. Les pourcentages de nickel, calculés à partir du premier palier, donnent une formule intermédiaire entre NiSO_4 - NiO et NiSO_4 2 NiO.

VI.4.1.4. - ARGENT (I)

Pour les dérivés de l'argent (I) on obtient successivement deux paliers. Le premier, pas très constant, correspond à un mélange d'argent et de sulfure d'argent (à 50% environ d'après les pertes de poids) pour le (Pyridyl-2') thiol, de sulfate d'argent et d'argent pour le (Pyridyl-2') 2-éthanethiol.

A 800 °C, les produits intermédiaires se décomposent et on obtient de l'argent métallique seul correspondant à un deuxième palier cette fois nettement constant.

VI.4.1.5. - MERCURE (II)

Les chélates de mercure (II) se décomposent rapidement et après un ou plusieurs paliers très courts, ne correspondant pas à des espèces isolables, la volatilisation est complète vers 400 - 500° C.

VI. 4. 2. - EN ATMOSPHERE D'AZOTE

La décomposition thermique des chélates de zinc (II), cadmium (II), nickel (II) et plomb (II) en atmosphère d'azote permet d'aboutir aux sulfures et non à des produits oxydés. Selon la température de décomposition des chélates le sulfure s'obtient à une température plus ou moins haute, et il en résulte un degré d'organisation plus ou moins poussé de son réseau cristallin, donc une réactivité chimique plus ou moins grande.

Bien que ses chélates soient les moins stables thermiquement, le (Pyridyl-2') méthanethiol se prête mal à l'obtention des sulfures. Les décompositions s'achèvent à haute température et sans que l'on aboutisse à un palier net.

T A B L E A U X X X V I

M	L	
	(Pyridyl-2') thiol	(Pyridyl-2')2-éthanethiol
Zn (II)	380	250
Cd (II)	360	210
Pb (II)	340	270
Ni (II)	275	240

Température des paliers thermiques utilisés pour l'obtention des sulfures métalliques en atmosphère d'azote.

Les sulfures ont été préparés à la température la plus basse possible compatible avec une vitesse de décomposition convenable. Les diagrammes X des sulfures de nickel (II) et de plomb (II) présentent tous des raies très fines qui témoignent, pour ces sulfures d'un état d'organisation cristallin déjà très avancé. Par contre, les sulfures de zinc (II) (250 et 380 °C) et de cadmium (210 °C) ont des spectres à bandes très larges et très floues, presque indiscernables pour le zinc (II), qui prouvent que ces sulfures sont obtenus sous une forme très mal organisée.

Les pourcentages de métal calculés à partir des sulfures sont assez éloignés des pourcentages théoriques. Ceci provient sans doute d'une stoechiométrie mal définie des sulfures, phénomène qui se rencontre fréquemment, en particulier pour les sulfures de nickel (II) et de plomb (II), ou encore d'un dépôt de carbone sur lesdits sulfures.

VI. 5. - SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

A la lumière des résultats obtenus dans le chapitre III, on constate (Tableau XXXVII) que pour tous les chélates envisagés les bandes du noyau hydrocarboné (A B C D) présentent un caractère pleinement aromatique. On retrouve encore là l'effet inductif créé par l'atome de soufre soudé au noyau, déjà constaté sur les agents chélatants eux-mêmes. Dans le tableau XXXVII, le (Pyridyl-2') thiol est représenté sous sa forme "thiol" par son dérivé S-méthylé.

Les spectres des chélates présentent également dans la région des 3000 cm^{-1} , une absorption normale et analogue à celle des dérivés pyridiniques, c'est à dire cinq bandes fines de 2800 à 3050 cm^{-1} respectivement à $2820-40$, $2907-15$, $2985-95$, $3030-40$ et $3050-60\text{ cm}^{-1}$, qui sont à rapprocher de celles du tableau XV. Dans la région des 1100 cm^{-1} , on constate que seuls les chélates

T A B L E A U XXXVII

	(A)	(B)	(C)	(D)					
Picoline	1555TF	1570TF	1479TF	1435TF	1377 M	1289F	1239 f	1152M	1105 f
C ₅ H ₄ NS CH ₃	1562 TF	1553TF	1451TF	1414TF	1316 F	1280F	1242 f	1171 F	1091 f
Zn (II)	1564 TF	1548TF	1453TF	1412TF		1274F	1225 f	1176 M	1092 F
Cd (II)	1567 TF	1550TF	1445TF	1418TF		1274F	1235 f	1176 f	1087 F
Pb (II)	1560 TF	1543 F	1439TF	1410TF	1387 M	1271F	1232 M	1171 f	1086 f
Ni (II)	1577 TF	1550TF	1447TF	1420TF		1266F	1242 M	1183 f	1087 M
Hg (II)	1572 TF	1550TF	1447TF	1408TF	1355 M	1277TF		1164 M	1088 M
Ag (I)	1577 TF	1550TF	1449TF	1410TF	1381 TF	1277-97TF	1232 f		1083 M
C ₆ H ₇ NS	1562 TF	1567TF	1473TF	1435TF		1307 M	1271 f	1217 M	1093 M
Zn (II)	1600 TF	1563TF	1479TF	1433TF	1410 F	1307 M	1261 M	1186 M	1105 M
Cd (II)	1590 TF	1565TF	1475TF	1437TF	1393 M	1309 M	1258 M	1190-82f	1099 M
Pb (II)	1587 TF	1563TF	1466TF	1431TF	1383 F	1289 F	1256 M	1196 M	1092 M
Ni (II)	1597 TF	1567TF	1475TF	1437TF	1414 M	1307 M	1258 M	1181 f	
Hg (II)	1618 TF	1567TF	1468TF	1437TF	1488 M	1307 M	1260 M	1202 M	1089 M
Ag (I)	1567 TF	1567TF	1471TF	1433TF	1385 TF	1300 M	1258 M	1195 f	
C ₇ H ₉ NS	1550TF	1567TF	1473 TF	1435TF		1307 f	1279 M	1212 f	1095 f
Zn (II)	1605 TF	1563TF	1471TF	1429TF		1302 M	1266 F	1205 f	1099 f
Cd (II)	1567TF	1565TF	1471TF	1431TF		1304 f	1266 M	1205 f	1083 f
Ni (II)	1550TF	1565TF	1471TF	1429TF	1412 Ept	1304 f	1261 f	1202 M	1121 f
Hg (II)	1552TF	1567TF	1477TF	1435TF		1300 M	1271 F	1211 M	1093 f
Ag (I)	1550TF	1564TF	1471TF	1431TF	1383 M	1311 f	1263 M	1199 M	1087 f

- TF très fort - F fort - M moyen - f faible - Ept épaulement

T A B L E A U XXXVIII

(Pyridyl-2') thiol (cm^{-1})					(Pyridyl-2') méthaneethiol (cm^{-1})						
Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Ni (II)	Hg(II)	Ag(I)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Ni(II)	Hg(II)	Ag(I)
		763 TF				763 TF	760 TF	765 TF	760 Ept		
755 TF	763 TF		750 TF	755 TF	760 TF	752 TF	752 TF	750 TF	752 TF	752 TF	750 TF
723 TF	725 TF	747 TF	728 F	720 TF	719 TF	712 F	707 F	702 TF	705 F	718 TF	690 F
637 F	648 M		646 M	625 M	635 M	650 F	633 M	632 TF	640 M		630 M
490 M	620 f		492 M	485 F	620 f	595 f	588 f	587 M	620 M		590 F
478 f	498 M	493 M	478 f		492 M	472 M		476 f	478 f	485 M	478 f
463 f	463 f	463 f	453 M	463 f	463 f		465 f	463 f	464 f	464 f	468 f
448 M	450 M	447 M		448 f	448 f	448 f	448 f	448 f	448 f	448 f	448 f
	423 f	423 f	423 f	423 f	425 f		425 f	425 f	425 f	425 f	425 f

TF très fort
F fort
M Moyen
f faible
Ept Epaulement

T A B L E A U XXXVIII (suite)

(Pyridyl-2') 2-éthanethiol (cm^{-1})					
Zn (II)	Cd (II)	Pb (II)	Ni (II)	Hg (II)	Ag (I)
753 TF	753 TF	-	755 TF	755 TF	750 TF
715 F	710 F		715 F	710 M	712 M
656 f	655 F			650 M	653 f
645 M					
628 f	628 M		630 M	630 F	630 M
575 M	585 M		590 M	590 M	588 M
505 f	506 f		505 M	505 M	506 M
478 f	478 f		475 f		478 f
463 f	464 f		465 f		463 f
450 f	447 f		450 f		
	425 f		425 f		

du (Pyridyl-2') thiol absorbent, à l'instar du dérivé S-méthylé lui-même, de façon notable à 1125, 1140 cm^{-1} .

L'analogie frappante présentée par les spectres des coordinats libres et les spectres de leurs chélates, ne permet pas de conclure comme pour l'acide picolique (92), à une chélation interne par liaison hydrogène des thiols eux-mêmes. Un tel raisonnement ne permettrait pas en effet d'expliquer l'identité des spectres des trois coordinats et de ceux de leurs sels alcalins. L'examen des spectres des (Pyridyl-2') méthanethiol et 2-éthanethiol dans la zone des 3000 cm^{-1} permet du reste d'écarter toute contestation à ce sujet (cf III.4.1).

Les systèmes Ag^+/Ag , $\text{Hg}^{++}/\text{Hg}^+$, Hg^{++}/Hg ont des potentiels REDOX supérieurs à celui du système $\text{I}_2/2 \text{I}^-$ utilisé pour le dosage des thiols (cf II.4 on sait d'autre part que les ions des métaux lourds (132) catalysent leur oxydation à l'état de disulfure. Bien que cette oxydation des coordinats n'apparaisse

pas dans les courbes de CHABEREK et qu'on ne décèle pas, au cours de la préparation des chélates de l'argent ou du mercure métallique, il est plus sûr encore de vérifier sur les produits solides eux-mêmes l'absence liaisons S-S. Les dosages thermopondéraux ou analytiques effectués sur les complexes métalliques prouvent en effet que la dégradation des produits soufrés ne va certainement pas au-delà de ce stade.

Les liaisons S-S apparaissent vers $400 - 500 \text{ cm}^{-1}$ (18). Le tableau XXXVIII montre que dans chaque série les spectres des différents chélates sont identiques entre eux. Aucune bande particulière n'apparaît pour les dérivés du mercure (II) et de l'argent (I) dans la zone d'investigation. En particulier aucun spectre ne présente une forte bande à 468 cm^{-1} comme le (Pyridyl-2') disulfure. (Tableau XXXIX)

Dans les limites de nos mesures ($\nu > 415 \text{ cm}^{-1}$ et pastilles KBr) on ne peut donc pas mettre le groupement disulfure en évidence pour les dérivés Ag (I) et Hg (II).

T A B L E A U XXXIX

A	B	C	D	
1567 TF	1558 TF	1443 TF	1412 TF	1277 M (1) 1147 1110 F
760 TF	718 TF	620 F	468 F	1289-1274M(2)

Bandes principales du (Pyridyl-2') disulfure de $5000 \text{ à } 1100 \text{ cm}^{-1}$
et de 770 cm^{-1} à 425 cm^{-1} (1) CCl_4 - (2) KBr

VI. 6. - C O N C L U S I O N S

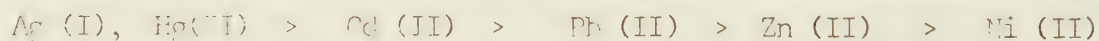
Dans nos conditions opératoires nous avons vu que les trois coordi-
nats donnent avec le cadmium (II), le zinc (II), le nickel (II), le plomb (II)
et le mercure (II) des chélates insolubles du types ML_2 et avec l'argent (I)

un chélate également insoluble du type ML.

Dans ces formules, étant admis le caractère bidendate des trois agents chélatants, les coordinances habituelles du cadmium (II), du zinc (II), du plomb (II), du mercure (II) et de l'argent (I) sont donc respectées. Pour le nickel (II) nous n'avons pas observé comme G. THOMAS (135) la fixation de deux molécules d'eau sur le cation pour satisfaire à la coordinance la plus courante du nickel (II) qui est de 6. Le bis (Pyridyl-2') thiolato nickel (II) insuffisamment séché ne perd pas d'eau au-delà de 100°C, comme cela se produit pour les picolate et oxylate de nickel (II) (135).

La coordinance du nickel (II) dans ces chélates est donc également de 4, ce qui corrobore les résultats de WPATHALL et Coll. (143) qui attribuent une structure plane carrée au bis (Pyridyl-2') 2-éthanethiolato nickel (II) à la suite de mesures de moments magnétiques.

En ce qui concerne la stabilité ionique de ces chélates, leur insolubilité rend illusoire toute tentative de détermination de leurs constantes de dissociation. Il faut donc renoncer à l'étudier de façon quantitative. Par contre, la chélation de chaque molécule de coordinat organique s'accompagnant de la libération d'un proton, il est possible d'évaluer qualitativement leur stabilité relative les uns par rapport aux autres. L'ordre des stabilités ioniques est donné directement par l'ordre d'étagement des pH auxquels ils se forment. Plus ce pH est bas, plus le coordinat a tendance à se souder au cation plutôt qu'au proton et plus le chélate est stable. Pour définir cet ordre, nous avons tracé (figure 40) les courbes de neutralisation des mélanges de cations et d'agents chélatants dans un rapport molaire correspondant à la composition stoechiométrique des dérivés métalliques. Pour les trois coordinats nous trouvons pratiquement le même ordre.



Pour les quatre derniers cations on retrouve l'ordre de stabilité normal des chélates comportant une liaison S-métal obtenue à partir d'un groupement thiol. (6 - 100) On remarque cependant que les pH de début de formation des chélates de cadmium (II) et de plomb (II) sont très voisins, de même que

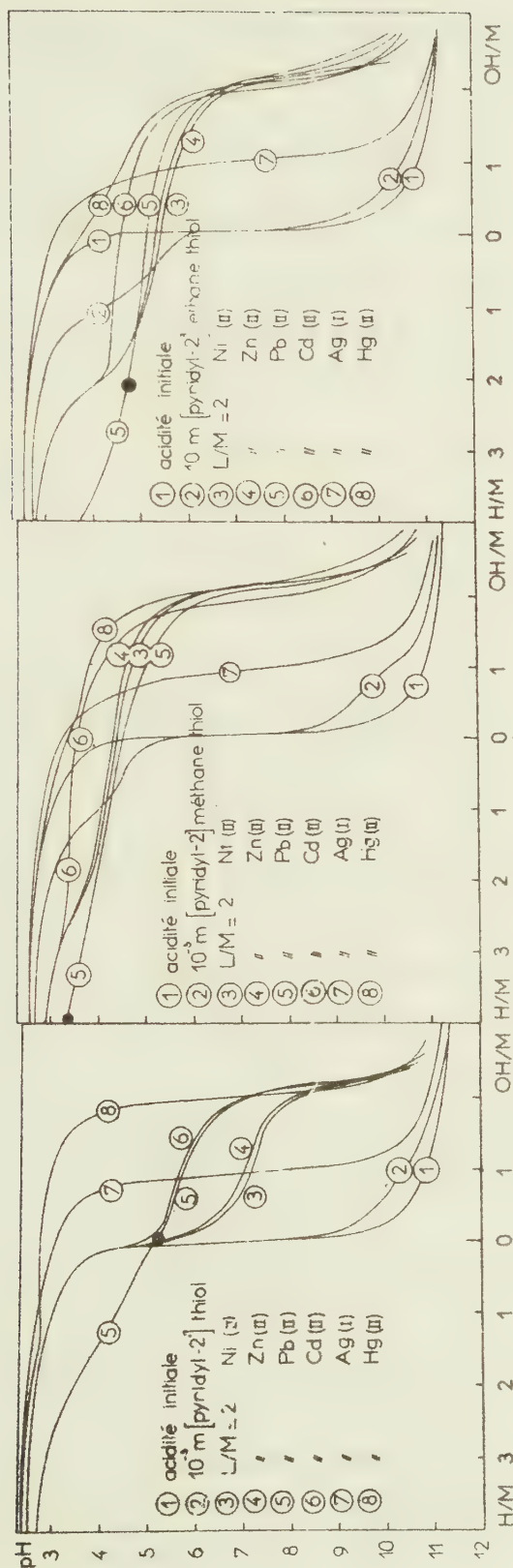


Figure 40

Courbes de neutralisation des mélanges cation-coordinat dans un rapport molaire L/M égal à la composition stoechiométrique des chélates isolés à l'état solide. Dans le cas du plomb, la formation du chélate (point noir) est précédée par l'hydrolyse des ions Pb (II).

ceux de nickel (II) et de zinc (II). Il est du reste fréquent de rencontrer des inversions d'ordre de stabilité pour le cadmium (II) et le plomb (II) (6 - 130) ces derniers sont cependant toujours plus stables que ceux de nickel (II) et de zinc (II).

Nous voyons, de plus, que le mercure (II) et l'argent (I) sont encore plus fortement chélatés que le plomb (II) et le cadmium (II).

En ce qui concerne les stabilités thermiques, le tableau XL montre que les chélates obéissent aux séries suivantes :

T A B L E A U X L

(Pyridyl-2') thiol	Zn(II) > Cd(II) > Ni(II), Pb(II), Ag(I) > Hg(II)
(Pyridyl-2') méthanethiol	Zn(II), Cd(II) > Ni(II), Pb(II) > Ag(I) > Hg(II)
(Pyridyl-2') 2-éthanethiol	Zn(II), Cd(II) > Ni(II), Pb(II) > Ag(I) > Hg(II)

Il est généralement admis que les stabilités thermiques des chélates obéissent à l'ordre inverse de celui des stabilités ioniques (22 - 23 - 135 - 136). Dans notre cas nous voyons que la règle est sensiblement respectée, en ce sens que pour un même coordinat les chélates de Hg (II) et de Ag (I) sont toujours les moins stables à la chaleur et que ceux de Zn (II) sont parmi les plus stables. Il y a par contre une inversion pour le cadmium (II) et le nickel (II). Pour cette inversion il faut tenir compte de la faible précision avec laquelle les températures du début de décomposition des chélates sont repérées. Celles-ci, qui correspondent au moment où la courbe thermopéridale quitte l'horizontale de départ, sont généralement obtenues à 5 ou 10 ° C près, c'est à dire avec une incertitude qui est de l'ordre de l'écart existant entre les températures de décomposition des chélates d'une même série.

Il est par contre très net que l'ordre des stabilités thermiques des chélates d'un même cation, obéit dans tous les cas en fonction du coordinat à l'ordre :

(Pyridyl-2') thiol > (Pyridyl-2') 2-éthanethiol > (Pyridyl-2') méthanethiol

c'est à dire que l'ordre des stabilités thermiques est exactement l'inverse de celui que l'on observe pour les stabilités ioniques (figure 40) (Zn(II), Cd (II), Ni (II), Pb (II)):

(Pyridyl-2') thiol < (Pyridyl-2') 2-éthanethiol < (Pyridyl-2') méthanethiol

où, en fonction du nombre de chaînons du cycle de chélation :

4 chaînons < 6 chaînons < 5 chaînons

Si les forces qui lient les atomes d'azote et de soufre à l'ion métallique sont de même nature que celles qui les lient au proton, les chélates devraient être d'autant plus stables que la fonction acide R-SH du coordinaat est plus faible et que sa fonction basique est plus forte ($R \equiv N$), donc que $x = pK_1 + pK_2$ a une valeur plus élevée. Dans ces conditions, si seul intervenait ce facteur, on devrait observer pour les chélates l'ordre des stabilités ioniques suivant :

(Pyridyl-2') thiol ($x \sim 9,5$) < (Pyridyl-2') méthanethiol ($x \sim 13,7$) < (Pyridyl-2') 2-éthanethiol ($x \sim 15,4$)

ce qui n'est pas réalisé. On voit donc que l'effet structural dû à la longueur du cycle de chélation sur la stabilité ionique des chélates est prépondérant et qu'il l'emporte sur l'influence des acidités des groupements fonctionnels.

VI. 6. 1. - CARACTERE BIDENDATE DES TROIS COORDINATS

La similitude présentée par les spectres infra-rouge des chélates et par ceux des sels ionisés des coordinats pourrait faire douter de l'existence même du cycle de chélation. De fait, nous avons toujours admis jusqu'alors le caractère bidendate des trois coordinats sans jamais pouvoir l'établir de façon probante. C'est maintenant chose possible, à l'aide de tous les éléments réunis dans ce chapitre.

La solidité et la réalité de la liaison S-métal dans ces chélates n'est pas contestable. Elle est prouvée autant par l'ordre des stabilités ioniques des chélates en fonction des cations, qui est le même que celui que l'on a déjà observé par exemple pour l'acide thioglycolique (6), que par l'état physique de certains d'entre eux.

S'il n'y avait pas chélation, donc si l'azote ne jouait aucun rôle coordinant, la fixation du cation sur le coordinaat devrait alors conduire à de simples complexes soufrés.

Il n'en n'est pas ainsi pour trois raisons :

- ① - S'il n'y avait formation que de complexes, l'ordre des stabilités ioniques devrait sensiblement suivre l'ordre des pK , des coordinaats, c'est à dire :
(Pyridyl-2') méthanethiol < (Pyridyl-2') thiol < (Pyridyl-2')2-éthanethiol
ce qui est loin d'être vérifié.*
- ② - L'ordre des stabilités des chélates est au contraire directement fonction de l'importance du cycle de chélation, ce qui implique son existence.*
- ③ - La coordinance habituelle des cations est respectée à condition de considérer les coordinaats comme des bidentates.*

Toutes ces observations prouvent donc de façon indiscutable la participation des atomes d'azote et de soufre de nos trois coordinaats lors de la formation de leurs dérivés métalliques. Ceux-ci comportent donc tous un véritable cycle de chélation.

CONCLUSIONS GENERALES

Les trois dérivés soufrés que nous avons adoptés, les (Pyridyl-2') thiol, méthane thiol, et 2-éthanethiol. n'étant pas commercialisés, notre premier travail a donc tout d'abord consisté à les synthétiser. Pour le premier d'entre eux, nous avons bénéficié de travaux antérieurs déjà publiés dans la littérature : sa préparation ne nous a donc pas posé de problème particulier. Sur les deux autres, par contre, nous ne disposions que de renseignements très succincts et nous avons donc dû pour les synthétiser mettre au point une méthode originale dont le rendement (30 à 40%) s'est avéré suffisant pour autoriser la fabrication des quantités de produits nécessaires à notre étude physico-chimique.

Le souci que nous avons eu, par la suite, de toujours opérer sur des produits de degré de pureté contrôlé, nous a rapidement placé devant la nécessité de consacrer une partie importante de notre travail à la mise au point de méthodes d'analyse thermométriques extrêmement précises.

Cette étude était indispensable. A l'heure actuelle où la physico-chimie devient de plus en plus synonyme de haute précision, on ne peut envisager de l'aborder sans disposer de moyens efficaces de contrôle des substances étudiées. Plus celles-ci sont, comme nos deux dérivés à chaîne latérale, instables et dé-nibles à élaborer, et plus l'on est à même d'en saisir la nécessité et de comprendre les services que peuvent rendre dans un laboratoire des méthodes d'analyse aussi rigoureuses et sensibles que les méthodes cryoscopiques.

Ceci explique le temps que nous avons accordé à assembler les appareils de ROSSINI et de SKAU et à nous familiariser avec ces techniques alors nouvelles dans ce laboratoire, et, surtout pour la première d'entre elles, encore trop rarement, même aujourd'hui, utilisée en France (87 a)

Ces deux procédés, dont nous avons par ailleurs souligné l'excellence, appellent cependant une remarque. Il est regrettable que leur emploi entraîne des séries de mesures ponctuelles longues et fastidieuses. Si celles-ci ne constituent pas un handicap sérieux dans un laboratoire de recherches, elles dressent par contre un barrage à leur utilisation pour des travaux de routine, en particulier dans les laboratoires de contrôle industriels.

La vulgarisation de ces méthodes thermiques de détermination du degré

de pureté impose presque inévitablement leur automatisation et l'emploi d'enregistreurs.

Quelques essais ont déjà été effectués par C.R. WITSCHONKE (142a) D.R. STULL, (129a - 129b), G.S. ROSS et H.D. DIXON (108 a), G.T. AMSTRONG, P.K. WONG et L.A. KRIEGER (4 a) pour enregistrer les données du thermomètre à résistance de platine. La firme LEEDS et NORTHRUP, elle-même, propose du reste un pont enregistreur (69 812 MODEL S SPEEDOMAX High-Précision Résistance Thermometer Recorder) dérivé des travaux de D.R. STULL.

A moins de se livrer comme G.S. ROSS et Coll. (108 a) et G.T. AMSTRONG et Coll. (4 a) à des modifications considérables des appareils de mesure, en particulier dans le domaine du blindage électrostatique, il semble que l'abandon des mesures manuelles entraîne une diminution importante de la précision dans le repérage des températures qui passe de 10^{-3} °C à environ 10^{-2} °C (142 a - 129 a).

Etant donné le prix relativement élevé du matériel électrique exigé par la technique de ROSSINI et les difficultés opératoires assez considérables qu'elle entraîne, il semble donc logique, dans l'état actuel des choses, de lui conserver son caractère de méthode ultra-fine, et dans certains cas d'étalon (Bureau des standards), de détermination des températures de cristallisation et de la pureté, et de se tourner vers la technique de SKAU pour disposer éventuellement d'une méthode pratique et rapide à l'échelon industriel.

Celle-ci, rappelons-le, n'impose pas de mesures électriques aussi précises que la précédente puisqu'elle repose sur la détermination d'écarts de température beaucoup plus importants. En utilisant des enregistreurs à double entrée, analogues à ceux que l'on emploie dans l'analyse thermique différentielle, on doit pouvoir assembler très facilement un appareillage simple, entièrement automatique et relativement peu onéreux. En traçant simultanément la courbe d'échauffement de l'échantillon (sensibilité 50 - 100 μ V sur toute l'échelle de l'enregistreur) et la courbe différentielle $\theta = f(z)$ (sensibilité 0,5 - 1 mV sur toute l'échelle), on obtient non seulement une méthode d'estimation qualitative, visuelle, du degré de pureté, très précieuse dans un travail de contrôle, mais aussi l'ensemble des données nécessaire à un rapide calcul quantitatif de celui-ci par les formules 30 et 31.

Nous rejoignons ainsi les remarques que nous avons faites dans le chapitre II sur les avantages que présente par sa simplicité, cette méthode pour la détermination de la pureté.

Avant d'aborder l'étude des chélates métalliques obtenus à l'aide de ces produits soufrés, il nous fallait naturellement posséder une image suffisamment précise de leur molécule, donc nous livrer à une étude physico-chimique qui nous permette de prévoir, ou tout du moins d'expliquer leur comportement. Cette étude a été conduite, ainsi que nous le montrons dans le deuxième chapitre, soit sur des échantillons de produits de pureté contrôlée et au moins égale à 99,8%, soit sur des solutions aqueuses, conservées et utilisées dans des conditions qui présentent des garanties sérieuses et qui avaient fait auparavant l'objet de tests spéciaux.

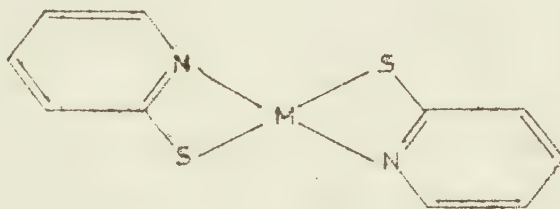
Nous avons remarqué alors l'influence considérable que présente l'oxygène dissous sur la stabilité des solutions de thiol, ce qui nous a amené à opérer systématiquement sur des solutions désaérées, sans préjudice des autres précautions adoptées. Pour les solutions de (Pyridyl-2') 2-éthanethiol, réfractaires au dosage classique à l'iode, nous avons dû imaginer un procédé de dosage potentiométrique en présence d'ions Ag (I) qui nous a donné des résultats très acceptables.

Rappelons enfin que l'étude cryoscopique, outre le contrôle de nos rectifications et la détermination de certaines grandeurs thermodynamiques (T_{fo} et ΔH_{fo}), nous a de plus permis de mettre en évidence deux formes monotropes du (Pyridyl-2') méthaneethiol fondant respectivement à $- 23,90^{\circ} \text{C}$ et $- 44^{\circ} \text{C}$.

L'étude structurale qui se trouve répartie entre les chapitres III et VI, nous a conduit à réaliser les spectres d'un grand nombre de dérivés de nos agents chélatants (produits deutériés, chlorhydrates, chlorodeutérates, sels alcalins, chélates) et à synthétiser les dérivés N et S méthylés du (Pyridyl-2') thiol ainsi que son disulfure.

Les résultats, s'ils ne sont pas originaux en ce qui concerne le (pyridyl-2') thiol à l'état solide et sous forme de solutions organiques, puisqu'ils ne font que confirmer par un procédé nouveau certains travaux antérieurs, apportent par contre des conclusions originales quant à ces solutions aqueuses à différents pH.

Ainsi, nous avons pu montrer que ce composé au *point isoélectrique* existe dans l'eau légère à l'état de *molécules monomères thiones solvatées* alors que le produit deutérié, également monomère, ne l'est pratiquement pas par les molécules D_2O . Par contre, en présence d'ions H^+ , M^{++} ou OH^- en concentrations convenables, son noyau hydrocarboné prend une *structure aromatique*, pour donner en particulier des chélates dont la structure, selon toute évidence, peut être représentée par le schéma suivant :



Parallèlement, les spectres infra-rouge prouvent que le produit deutérié existe à l'état solide sous forme de monomère thione, comme en solution organique du reste, ce qui laisse entendre que les liaisons S - D - N sont infiniment plus lâches que les liaisons hydrogène S - H - N.

Enfin, nous pensons avoir établi que la structure du chlorhydrate du dérivé N-méthylé du (Pyridyl-2') thiol est du type puridinique, ce qui, jusqu'alors était généralement admis sans cependant avoir jamais été démontré.

Signalons que nous n'avons pas rencontré de trace d'association par liaison hydrogène chez les deux dérivés à chaîne latérale tout comme SAKSENA et TREDEVI (111) pour le thiophénol, bien que l'existence de liaisons SH...S

chez certains mercaptans aliphatiques ait été avancée par BULANIN et Coll.(26).

La méthode d'extrapolation graphique de HITCHCOCK, à laquelle nous a conduit le regrettable comportement de l'électrode argent-chlorure d'argent au contact de nos thiols, n'est évidemment pas la méthode idéale de détermination des pK thermodynamiques. Dans les circonstances où nous nous trouvons, elle constitue cependant l'un des procédés les plus rigoureux pour leur obtention. Nous l'avons donc adoptée et avons décrit dans le chapitre IV le protocole opératoire. Les valeurs des pK obtenues à force ionique nulle sont groupées dans le tableau XXIII.

Seule constante qui ne puisse être atteinte par la méthode précédente, car trop faible, le pK_1 du (Pyridyl-2') thiol nous a imposé l'étude spectrale ultra-violette. Celle-ci, outre le fait qu'elle nous a permis de calculer cette constante dans l'échelle des acidités de HAMMETT et les autres pK 'apparents à une force ionique donnée, nous a confirmé la réalité de l'existence controversée de chlorhydrate de ce thiol en solution aqueuse et fourni de nouveaux arguments en faveur de certaines conclusions infra-rouge.

L'insolubilité quasi totale des chélates formés à partir de nos trois coordinats et des sels de zinc (II), cadmium (II), nickel (II), plomb (II), mercure (II) et argent (I) nous a condamné à renoncer au calcul de leur constante de stabilité en solution aqueuse et à nous limiter à la seule étude de leur comportement à l'état solide.

Cependant, en traçant les courbes de CLABEREK nous avons pu, en même temps que nous déterminions la composition stoechiométrique de ces complexes, nous faire une idée suffisamment précise de l'étagement de leurs constantes.

Les analyses chimique et thermopondérale pratiquées sur les espèces isolées à l'état solide, confirment les formules précédemment établies par potentiométrie. Le zinc (II), le cadmium (II), le nickel (II), le plomb (II) et le mercure (II) conduisent à des composés du type ML_2 et l'argent (I) à des composés du type ML . Dans tous les cas la coordinance habituelle des cations est respectée.

L'analyse thermopondérale permet de vérifier, pour les chélates soufrés, la règle déjà énoncée par G. BOCOUE et R.A. PARIS (22-23) puis par G. THOMAS et

R. A. PARIS (135-136) pour les chélates oxygénés, et selon laquelle *les stabilités thermiques et ioniques varient en sens inverse.*

L'ordre des stabilités ioniques de ces complexes internes en fonction de la nature du coordinat prouve que *les cycles de chélation à cinq chaînons sont les plus stables*, ce qui est en plein accord avec ce qui est généralement admis (82).

Nous devons enfin souligner que le caractère bidendate de nos agents chélatants, que nous avons jusqu'alors sous-entendu, n'a pu être établi qu'avec le secours des résultats du sixième chapitre, c'est à dire à l'issue même de notre travail.

ANNEXE

Etablissement de la relation (1)

(Ref.(74))

L'équation fondamentale qui représente les variations de l'activité en fonction de la température, à composition constante, s'écrit :

$$\frac{d \text{Log } a}{dT} = - \frac{L}{RT^2}$$

dans le cas présent elle devient :

$$\frac{d \text{Log } a}{dT} = - \frac{\Delta H_f}{RT^2}$$

ou encore, si nous admettons que la solution est une solution idéale

$$\frac{d \text{Log } N_1}{dT} = - \frac{\Delta H_f}{RT^2}$$

Posons $\theta = T_{fo} - T$ $d\theta = -dT$

On sait que la chaleur de cristallisation ΔH_f à la température T peut être représentée, en fonction de la chaleur de cristallisation à l'état pur ΔH_{fo} , par une série dont on négligera les termes d'ordre supérieur à 1.

$$\Delta H_f = \Delta H_{fo} - \Delta C_{po} (T_{fo} - T) (1 + \dots)$$

$$\Delta H_f = \Delta H_{fo} - \Delta C_{po} \theta$$

il vient $d \log N_1 = \frac{(\Delta H_{fo} - \Delta C_{po} \theta) d\theta}{R (T_{fo} - \theta)^2}$ que l'on développe en série :

$$d \log N_1 = \frac{1}{RT_{fo}^2} \left(1 + 2 \frac{\theta}{T_{fo}} + 3 \frac{\theta^2}{T_{fo}^2} + \dots \right) (\Delta H_{fo} - \Delta C_{po} \theta) d\theta$$

$$= \frac{d\theta}{RT_{fo}^2} \left[\Delta H_{fo} + \left(\frac{2 \Delta H_{fo}}{T_{fo}} - \Delta C_{po} \right) \theta + \dots \right]$$

$$\log N_1 = \frac{1}{RT_{fo}^2} \left[\Delta H_{fo} (T_{fo} - T) + \left(\frac{\Delta H_{fo}}{T_{fo}} - \frac{\Delta C_{po}}{2} \right) (T_{fo} - T)^2 + \dots \right]$$

et en fonction, cette fois, de la chaleur de fusion on a :

$$- \log N_1 = \frac{\Delta H_{fo}}{RT_{fo}^2} (T_{fo} - T) \left[1 + \left(\frac{1}{T_{fo}} - \frac{\Delta C_{po}}{2\Delta H_{fo}} \right) (T_{fo} - T) + \dots \right]$$

B I B L I O G R A P H I E

- (1) A. ALBERT - R. GOLDACRE - J. PHILLIPS J. chem. Soc. (1948) - 2240
- (2) A. ALBERT - J.N. PHILLIPS - J. chem. Soc. (1956) - 1294
- (3) A. ALBERT - G.B. BARLIN - J. chem. Soc. (1959) - 2384
- (4) A. ALBERT - E. SPINNER - J. chem. Soc. (1960) - 1221
- (4a) G.T. AMSTRONG - P.K. WONG - L.A. KRIEGER - The Review of Scientific
Instruments (1959) 30 n°5 - 339 - 43
- (5) J. ANGYAL - C.L. ANGYAL - J. chem. Soc. (1952) 1461
- (6) J.P. ARMANET - Thèse d'Ingénieur Docteur - LYON - 1962
- (7) H.J. BACKER - J.A. KEVERLING BUISMAN - Rec. trav. Chim. Pays Bas
(1945) - 64 - 102 - 8
- (8) J.T. BAKER - Chemical Co. Bel. 616 540 - 17 oct. 1962
- (9) J.W. BAKER - K.L. GODFREY - U.S. - 2 889 330 - 2 Juin 1959
- (10) R.G. BATES - S.F. ACREE - J. Res. Nat. Bur. Stand. (1943) - 129 -
30 - (R.P. 1524)
- (11) R.G. BATES - V.E. BOWER - E.R. SMITH - J. Res. Nat. Bur. Stand. (1956)
56 - 305 (R.P. 2680)
- (12) R.G. BATES - S.F. ACREE - J. Res. Nat. Bur. Stand. (1945) - 34 -
373 - (R.P. 1648)
- (13) R.G. BATES - V.E. BOWER - R.G. MILLER - E.R. SMITH - J. Res. Nat.
Bur. Stand. (1951) - 47 - 433 (R.P. 2268)
- (14) L. BAUER - L.A. GARDELLA Jr. - J. Org. chem. (1961) - 26 - 82-5
- (15) C.L. BELL - J. SHOFFNER - L. BAUER - Chem. and Ind. (1963) 1435-6
- (16) L.J. BELLAMY - P.E. ROGASCH - J. chem. Soc. (1960) - 2 - 2218
- (17) L.J. BELLAMY - " ORGANIC SULFUR COMPOUNDS " - N. KHARASCH
PERGAMON PRESS - 1961 - p. 47 - Chap. 6
- (18) L.J. BELLAMY - " The Infra-red Spectra of Complexe molécules "
METHUEN and Co LTD - LONDON - 1959
- (19) L.J. BELLAMY - P.E. ROGASCH - Proc. Roy. Acad. (1960) - 98
- (20) F. BERGMANN - A. KALMUS - J. Inorg. chem. - (1961) - 26 - 1660
- (21) M.P.V. BOARLAND - J.F.W. Mc OMIE - J. chem. Soc. (1951) - 1218-21

- (22) G. BOCOQUET - R.A. PARIS - Anal. chim. Acta (1956) - 14 - 201
- (23) G. BOCOQUET - Thèse d'Ingénieur Docteur - LYON - 1954
- (24) V.E. BOWER - R.G. BATES - J. Res. Nat. Bur. Stand. (1957) - 59 -
261 - (R.P. 2797)
- (25) V.E. BOWER - R.G. BATES - E.R. SMITH - J. Res. Nat. Bur. Stand.
(1953) - 51 - 189 - (R.P. 2450)
- (26) M.O. BULANIN - G.S. DENISOV - R.A. PUSHKINA - Optics and Spectroscopy
(1959) - 6 - 491
- (27) C.G. CANNON - Spectrochim. Acta - (1958) - 10 - 341
- (28) S. CHABEREK - A.E. MARTELL "ORGANIC SEQUESTERING AGENTS"
J. WILEY and Sons. - New-York - 1959 p.60
- (29) G. CHARLOT - "Les Méthodes de la chimie analytique" MASSON et Cie.
PARIS - 1961
- (30) J. CHEYMOL - P. CHABRIER - J. RENAULT - M. PAZIN
Thérapie (1952) - 7 - 514
- (31) J. CHEYMOL - J. RENAULT - M. PAZIN - Arch. Intern. pharmacodynamie
(1953) - 93 - 143
- (32) P. CLECHET - J.C. GUILLOT - Bull. Soc. chim. (1963) - 11 - 2481
- (33) P. CLECHET - J.C. MERLIN - Bull. Soc. chim. (1964) - 10 - 2644-58
- (34) A.K. COVINGTON - J.E. PRUE - J. chem. Soc. (1955) - 3696
- (35) J.P. Mc. CULLOUGH - D.R. DOUSLIN - J.F. MESSERLY - J.A. HUSSENLOPP
T.C. KINCHENLOE - G. WADDINGTON - J. Am. chem. Soc. (1957) - 79-4289
- (36) A. DELUZARCHE - A. MAILLARD - J.C. MAIRE - J. MORITZ
Bull. Soc. chim. (1963) - 1 - 89
- (37) R.R. DREISBACH - S.A. SHRADER - Ind. Engng. chem. (1949) 41 - 2879
- (38) A. FURST "METAL BINDING IN MEDECINE" J.B. LIPPINCOTT CO. -
Philadelphie - 1960 - Chap.46 - p. 336
- (39) J.A. GAUTIER J. RENAULT - Bull. Soc. chim. (1954) - 1463-6
- (40) J.A. GAUTIER S. LAMBIN - J. RENAULT - A. DESVIGNES
Ann. pharm. Franc. (1954) - 12 - 17-21
- (41) A.R. GLASGOW Jr - A.J. STREIFF - F.D. ROSSINI - J. Res.Nation.
Bur. Stand. (1945) - 35 - 355 (R.P. 1676)
- (42) A.R. GLASGOW Jr. - N.C. KROUSKOP - J. BEADLE - G.D. AXILROD -
F.D. ROSSINI - Anal. Chem. (1948) - 20 - 410

- (43) A.R. GLASGOW Jr. - NC. KROUSKOP - F.D. ROSSINI - Anal. Chem.(1950)
22 - 1521
- (44) W.J.HAMER - G.D. PINCHING - S.F. ACREE - J. Res. Nation. Bur. Stand.
(1946) - 36 - 47 - (R.P. 1690)
- (45) W.J. HAMER - S.F. ACREE - J. Res. Nation. Bur. Stand. (1939)- 23
647 - (R.P. 1261)
- (46) L.P. HAMMETT, A.J. DEYRUP - J. Amer. chem. Soc. (1932) 54 - 2721
- (47) L.P. HAMMETT, A.J. DEYRUP - J. Amer. chem. Soc. (1932) 54 - 4239
- (48) L.P. HAMMETT, M.A. PAUL - J. Amer. chem. Soc. (1934) 56 - 827
- (49) L.P. HAMMETT, " PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY " Mc GRAW-HILL
Book C° Inc. New-York (1940)
- (50) R.B. HANNAN - L.H. LIEBLICH - A.G. RENFREW - J. Amer. Chem. Soc.
(1949) - 71 - 3733
- (51) H.S. HARNED - R.W. EHLERS - J. Amer. Chem. Soc. (1932) 54 - 1350
- (52) S.E. HAZLET - R.W. MORROW - J.Amer.chem.Soc. (1942) - 64 - 2625
- (53) A.W. HELTON - W.J. FRENCH - phyto pathology (1962) - 52 - 1050-6
- (54) J.F.G. HICKS - J.G. HOOLEY - C.C. STEPHENSON - J.Amer.chem.Soc.
(1944) - 66 - 1064
- (55) D.I. HITCHCOCK - A.C. TAYLOR - J.Amer.chem.Soc. (1937) 59 - 1812
- (56) K.R. HOFFMAN - C.A. VAN DER WERF - J.Amer.chem.Soc. (1946) 68 - 993
- (57) D.J. IVES - G.J. JANZ "Reference Electrodes" Academic Press (1961)
LONDON
- (58) R.A. JONES - A.R. KATRITZKY - J. chem. Soc. (1958) - 3610
- (59) A.R. KATRITZKY - R.A. JONES - J. chem. Soc. (1960) - 2947
- (60) A.R. KATRITZKY - R.A. JONES - Proc. chem. Soc. (1960) - 313
- (61) A.R. KATRITZKY - R.E. REAVILL - J.chem.Soc. (1963) - 753
- (62) N. KHARASCH " ORGANIC SULFUR COMPOUNDS " - Pergamon Press - 1961
cf. n° 98 - 132 - 94 - 17
- (63) J.W. KIMBALL - R.L. KRAMER - E.E. REID - J.Amer.chem.Soc.(1921) 43 1199
- (64) H. KING - L.L. WARE - J. chem. Soc. (1939) 873-7
- (65) P. KLASON - T. CARLSON - Ber. (1906) - 39 - 738
- (66) E. KLINGSBERG - D.PAPA - US. 2 676 909 - 27 avril 1954
- (67) E. KOENIGS - G. KINNE - Ber. (1921) - 54 B - 1357

- (68) H.C. KOPPEL - R.H. SPRINGER - R.K. ROBINS - C.C. CHENG - J.Amer.chem. Soc. (1960) - 26 - 792
- (69) V.S. KOROBKOV - A.V. VOROPAEVA - I. Kh. FEL'DMAN - Zh. Obshch. Khim. (1961) - 31 - 3136
- (70) S. KUBOTA - T. AKITA - Yakugaku Zasshi (1961) - 81 - 502
- (71) E.C. LADD - U.S. 2 429 096 - 14 oct. 1947
- (72) E.C. LADD - Can. 501 851 - 27 avril 1954
- (73) D.G. LEE - R. STEWART - Canadian Journal of chemistry (1964) - 42 - 486
- (74) G.N. LEWIS - M. RANDALL - "thermodynamics and the free energy of chemical substances" - Mc Graw-Hill Book Co. New-York - 1ère édition 1923
- (75) B. LOEV - J.F. OLIN - U.S. 3069 472 - 18 dec. 1962
- (76) D.A. MAC INNES - D. BELCHER - T. SHEDLOVSKY. J.Amer.chem.Soc. (1938) 60 - 1094
- (77) D.A. MAC INNES - T. SHEDLOVSKY - J.Amer.chem.Soc. (1932) - 54 - 1429
- (78) D.A. MAC GINTY - W.G. BYWATER - J.Pharmacol. (1945) - 84 - 342
- (79) B.J. MAIR - A.R. GLASGOW Jr. F.D. ROSSINI - J.Res.Nat.Bur.Stand. (1941) 26 - 591 (R.P. 1397)
- (80) C.G. MANOV - N.J. DELOLLIS - P.W. LINDVALL - S.F. ACREE - J.Res.Nat. Bur.Stand. (1946) - 36 - 543 (R.P. 1721)
- (81) W. MARCKWALD - W. KLEMM - H. TRABERT - Ber. 33 - 1556 (1900)
- (82) A.E. MARTELL "Metal BINDING in MEDECINE" LIPPINCOTT Co Philadelphia 1960 - Chap. 1 p.1.
- (83) E. MARUSZEWSKA - WIECZORKOWSKA - J. MICHALSKI. Roczniki chem. (1957) 31 - 543-51
- (84) S.F. MASON - J. chem. Soc. (1957) - 4874
- (85) S.F. MASON - J. chem. Soc. (1957) - 5010
- (86) S.F. MASON - J. chem. Soc. (1958) - 674
- (87) M. MATHIEU - Bull.Soc.chim.Belge (1954) - 63 - 333
- (87a) P. MEYER - J. METZGER - Annales de la Faculté des Sciences de Marseille,
- (87b) R.W. MINER - Ann. New-York Acad.Sc. (1954) - 60-183-508 (1964) XXXV-33-83
- (88) E.F. MUELLER - J.Res.Nation.Bur.Stand. (1916) - 13 - 546
- (89) L.F. NIMS - J.Amer.chem.Soc. (1933) - 55 - 1946
- (90) L.M. NIMS - J.Amer.chem.Soc. (1934) - 56 - 1110

- (91) L. NUTTING - R.M. SILVERSTEIN - C.M. HIMEL US. 2.951.848-6sept.L960
- (92) M. PARIS - G. THOMAS - J.C. MERLIN - Bull.Soc.Chim. (1961)- 707
- (93) P. PASCAL "Nouveau traité de chimie minérale" tome V, Masson et Cie
1962 - p. 380
- (94) R.C. PASSERINI - "Organic Sulfur Compounds", N.KHARASCH -
Pergamon Press - 1961 - chap. 7 p. 57
- (95) R. PENFOLD - Acta . Cryst. (1953) - 6 - 707
- (96) R. PENFOLD - Acta. Cryst. (1953) - 6 - 591
- (97) M.A. PHILLIPS - H. SHAPIRO - J.Chem.Soc. (1942) - 584
- (98) H. PLAUT - "Organic Sulfur Compounds" N.KHARASCH - Pergamon Press
1961 - p. 512 - chap.40
- (99) E. PROFFT - G. BUSSE - Z. chem. (1961) - 1 - 19-21
- (100) C.N.R. RAO - R. VENKATARAGHAVAN - T.R. KASTURI - Canadian J. of
chemistry (1964) - 42 - 36
- (101) C.N.R. RAO - R. VENKATARAGHAVAN - Spectrochim.Acta (1962) 18 - 541
- (102) C. RATH -Ann. chem. (1931) - 487 - 105-9
- (103) C. RATH -Ann. chem. (1931) - 489 - 107
- (104) J. RENAULT - C.R. Acad. Sci. (1951) - 232 - 77
- (105) J. RENAULT - Bull. Soc. chim. (1953) - 1001-6
- (106) J. RENAULT - Annales de chimie Physique (1955) - 10 - 135 - 177
- (107) J.M. RICHARDSON - Appl. Microbiol. (1958) - 6 - 142
- (108) I.G. ROSS - J. chem. Soc. (1951) - 1374
- (108a) G.S. ROSS - H.D. DIXON - J.Res.Nation.Bur.Stand.(1960) 64c n°4 271-5
- (109) F.D. ROSSINI - B.J. MAIR - A.J. STREIFF - "Hydrocarbons from Petroléum"
Reinhold Publishing Corporation - 330 West 42nd.Street - New-York
36 - (1953).
- (110) RUHRCHEMIE AKT-GES - Ger. 1 047 522 - 24 dec. 1958
- (111) B.D. SAKSENA - P.H. TREDEVI - Trans. Far. Soc. (1962) - 58 - 2082
- (112) H. SCHMID - C. ESSLER - Monatsh. chem. (1959) 90 - 222-31
- (113) H.A. SCHROEDER -"Metal Binding in Medecine" - J.B. LIPPINCOTT C° ed.
Philadelphie - 1960 - p. 59 - chap. 6
- (114) P. SENSI - G.G. GALLO- Ann.Chim.Appl. (Italie) (1954) - 44 - 232
- (115) M.J. SEVEN - L.A. JOHNSON "Metal Binding in Medecine" - J.B. LIPPINCOTT
C° - Philadelphie - 1960 - cf n° 38 et 113.

- (116) E.L. SKAU - Proc. Am. Acad. Arts. Sci. (1933) 67 - 551
- (117) E.L. SKAU - J. Phys. Chem. (1933) - 37 - 609
- (118) G. SOO-HOO - E. GRUNBERG - J. Investigative dermatol. (1950) 14 - 169
- (119) H. SPECKER - H. GAWROSCHE - Ber. (1942 B) - 75 - 1338
- (120) E. SPINNER - J. chem. Soc. (1963) - 3855-59
- (121) E. SPINNER - J. Org. Chem. (1958) - 2037
- (122) E. SPINNER - J. Chem. Soc. (1960) - 1237
- (123) E. SPINNER - J. Chem. Soc. (1960) - 1226
- (124) E. SPINNER - J. Chem. Soc. (1960) - 1232
- (125) E. SPINNER - J. Chem. Soc. (1962) - 3127
- (126) E. SPINNER - J. Chem. Soc. (1963) - 3860-73
- (127) L.A.K. STAVELEY - A. GUPTA - Trans. Far. Soc. (1949) - 45 - 50
- (128) N. STEIGER - U.S. 2 544 904 - 13 Mars 1951
- (129) W. STEINSTRÖM - N. GOLDSMITH - J. Amer. chem. Soc. (1926) - 30 - 1683-7
- (129a) D.R. STULL - Ind. Engng. Chem. (1946) - 18 - 234
- (129b) D.R. STULL - The review of Scientific instruments (1945) - 16 n°11-318
- (130) K. SUSUKI - K. YAMASAKI - J. Inorg. Nucl. Chem. (1962) 24 - 1093-1103
- (131) M.W. TAMELE - L.B. RYLAND - Ind. and Engng. Chem. (1936) 8 - 16
- (132) D.S. TARBELL - "Organic Sulfur Compounds" - N. KHARASCH - Pergamon Press
(1961) - p.97 - Chap. 10
- (133) W.J. TAYLOR - F.D. ROSSINI - J. Res. Nation. Bur. Stand. (1944) 32 - 197
(R.P. 1585)
- (134) J.R. THIRTLE - J. Amer. chem. Soc. (1946) - 68 - 342-3
- (135) G. THOMAS - Thèse Faculté des Sciences de LYON - 1960
- (136) G. THOMAS - R.A. PARIS - Anal. Chim. Acta (1961) 25 - 159
- (137) R.B. THOMSON - J.A. CHENICEK - T. SYMON - Ind. Eng. chem. (1952) 44-1659-62
- (137a) J. TIMMERMANS - "Physico chemical constants of pure Organic compounds"
ELSEVIER - Pub. Co Inc. New-York - 1950
- (138) V. TRČKA - Z.J. VEJDELEK - Pharmazie (1956) - 11 - 242-7
- (139) E. UHLIG - G. HEINRICH - Z. Anorg. Allg. chem. (1964) - 330-40
- (140) A.J.P. VAN GASTEL - J.P. WIBAUT - Rec. Trav. Chim. Pays Bas (1934) 53 1031
- (141) Z.J. VEJDELEK - V. TRČKA - V. VYSÁTOVÁ - Chem. listy (1954) 48 1221-4
- (142) Wm. H. VINTON - U.S. 2 607 776 - 16 Août 1952
- (142a) C.R. WITSCHONKE - Anal. chem. (1952) - 24 - 350
- (143) J.W. WRATHALL - D.H. BUSCH - Inorganic Chemistry - (1963) 2 - 1182

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>I N T R O D U C T I O N</u>	1
<u>CHAPITRE I.</u> - Préparation des (Pyridyl-2') thiol, méthanethiol et 2 - éthanethiol	5
I.1.- Préparation du (Pyridyl-2') thiol	6
I.2.- Préparations des (Pyridyl-2') méthane et 2 - éthanethiol	8
I.3.- Purification et conservation des thiols	12
<u>CHAPITRE II</u> - Techniques cryoscopiques de ROSSINI et de SKAU	15
II.1. - Partie théorique	17
II.1.1.- Technique de ROSSINI	19
II.1.1.1.- Principe	19
II.1.1.2.- Appareillage	20
II.1.1.3.- Mode opératoire	25
II.1.1.4.- Exploitation des courbes	27
II.1.1.4.1.- Vérification de la forme géométrique de la courbe	28
II.1.1.4.2.- Détermination de Z_x durée de la cristallisation	29
- Détermination de Z_f	29
- Détermination de Z_h	31
II.1.1.4.3.- Détermination de T_f	33
II.1.1.4.4.- " de T_{fo}	33
II.1.1.4.5.- " de la pureté	34
II.1.1.4.6.- Précision	35
II.1.2.- Technique de SKAU	36
II.1.2.1.- Principe	36
II.1.2.2.- Appareillage	38
II.1.2.3.- Mode opératoire	42

	Page
II.1.2.4.- Exploitation des courbes	42
II.2. - Comparaison des deux méthodes	43
II.2.1.- Pyridine	43
II.2.1.1.- Méthode de ROSSINI	43
II.2.1.2. - Méthode de SKAU	46
II.2.2. -Tétrachlorure de carbone	47
II.2.3. - Conclusions	49
II.3. - Application des techniques de ROSSINI et de SKAU aux dérivés sulfurés de la pyridine	51
II.3.1. - Détermination des chaleurs de fusion des (Pyridyl-2') méthane et 2-éthanethiol	52
II.3.2. - Etude thermométrique du (Pyridyl-2')2- éthanethiol	53
II.3.3. - Etude thermométrique du (Pyridyl-2') méthane- thiol	56
II.3.4. - Méthode de SKAU et monotropisme du (Pyridyl-2') méthanethiol	58
II.3.5. - Rectification et conservation des (Pyridyl- 2') méthane et 2-éthanethiol	60
II.4.- Etude cinétique des stabilités des solutions aqueuses de thiol	60
II.4.1. - Dosage des thiols	61
II.4.2. - Stabilité des solutions aqueuses	62
<u>CHAPITRE III.- Etude structurale du (Pyridyl-2') thiol</u>	65
III.1. - Introduction	66
III.2. - Travaux antérieurs	67
III.3. - Partie expérimentale	72
III.3.1. - Appareillage	72
III.3.2. - Produits	73
III.4. - Analyse des spectres	74

	Page
III.4.1. - (Pyridyl-2') méthane et 2-éthanethiol	77
III.4.2. - (Pyridyl-2') thiol	79
III.4.2.1.- Etat solide et solutions organiques	79
III.4.2.2.- Solutions aqueuses	82
III.4.2.2.1.- Milieu neutre	82
III.4.2.2.2.- Milieu alcalin	87
III.4.2.2.3.- Milieu acide	87
III.5. - Conclusions de l'étude infra-rouge	91
III.6. - Etude du (Pyridyl-2') thiol en solution organique par Résonance Magnétique Nucléaire	94
 <u>CHAPITRE IV.</u> - Détermination des constantes de dissociation par potentiométrie	 97
IV.1. - Principe de la méthode de HITCHCOCK et TAYLOR	98
IV.1.1. - Etalonnage de l'électrode	103
IV.1.2. - Détermination des constantes de dissociation thermodynamiques	104
IV.1.2.1.- Constante de dissociation de la fonction acide	104
IV.1.2.2.- Constante de dissociation de la fonction basique	105
IV.2. - Partie expérimentale	106
IV.2.1. - Réactifs	106
IV.2.2. - Appareillage	106
IV.3. - Processus opératoire	107
IV.4. - Constantes de dissociation du groupement SH	110
IV.4.1. - (Pyridyl-2') thiol	110
IV.4.2. - (Pyridyl-2') méthanethiol	113
IV.4.3. - (Pyridyl-2') 2-éthanethiol	116
IV.5. - Constantes de dissociation du groupement NH^+	119

	Page
IV.5.1. - (Pyridyl-2') méthanethiol	119
IV.5.2. - (Pyridyl-2') 2-éthanethiol	122
<u>CHAPITRE V.</u> - Etude spectroscopique ultra-violette	127
V.1.- Détermination des constantes de dissociation par spectrophotométrie	128
V.1.1. - Principe	128
V.1.2. - Partie expérimentale	133
V.1.3. - Détermination de la constante basique du (Pyridyl-2') thiol	136
V.1.4. - Détermination des autres constantes	140
V.1.4.1. - Constante acide du (Pyridyl-2') thiol	141
V.1.4.2. - Constantes du (Pyridyl-2') méthanethiol	142
V.1.4.3. - Constantes du (Pyridyl-2') 2-éthanethiol	145
V.2. - Discussion des résultats spectrophotométriques	148
<u>CHAPITRE VI.</u> - Etude des chélates de Zn (II), Cd (II), Pb (II), Ni(II) Hg (II) et Ag (I)	153
VI.1. - Partie expérimentale	156
VI.2. - Etude potentiométrique. Etablissement des formules	157
VI.2.1. - Nickel (II), Cadmium (II); Zinc (II) Plomb (II)	159
VI.2.2. - Argent (I)	160
VI.2.3. - Mercure (II)	161
VI.3. - Isolement des chélates à l'état solide	162
VI.4. - Etude de la stabilité thermique des chélates	165
VI.4.1. - A l'air	165
VI.4.1.1. - Plomb (II)	165

	Page
VI.4.1.2. - Cadmium (II)	167
VI.4.1.3. - Nickel (II)	167
VI.4.1.4. - Argent (I)	167
VI.4.1.5. - Mercure (II)	168
VI.4.2.- En atmosphère d'azote	168
VI.-5. - Spectroscopie infra-rouge	169
VI. 6 - Conclusions	173
VI. 7. - Caractère bidentate des trois coordinats	177
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	179
<u>ANNEXE</u>	187
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	189
<u>TABLE DES MATIERES</u>	195

D E U X I E M E T H E S E

Propositions données par la Faculté :

SPECTROSCOPIE PAR ABSORPTION ATOMIQUE

ET

SPECTROSCOPIE PAR FLUORESCENCE ATOMIQUE.

Vu :

Les Membres du Jury,

R.A.PARIS

J.COLONGE

J.C.MERLIN.

Vu et approuvé:

Le Doyen de la Faculté des
Sciences,

J.BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon , le 21 Avril 1965 .

Le Recteur ,
President du Conseil de l'Université,

P.LOUIS.

